



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110832139 A

(43)申请公布日 2020.02.21

(21)申请号 201880040716.0

(74)专利代理机构 北京市中伦律师事务所
11410

(22)申请日 2018.06.22

代理人 王丽

(30)优先权数据

62/523,293 2017.06.22 US

16/014,589 2018.06.21 US

(51)Int.Cl.

D21H 11/18(2006.01)

B82Y 30/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.12.18

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/038899 2018.06.22

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/237216 EN 2018.12.27

(71)申请人 API知识产权控股有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 K·尼尔森 T·雷特斯纳

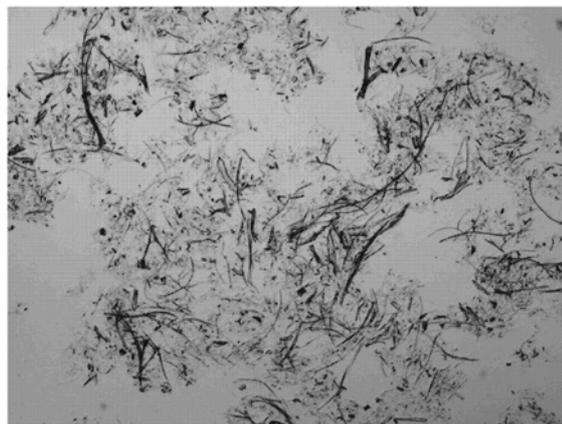
权利要求书1页 说明书22页 附图6页

(54)发明名称

纳米木质纤维素组合物以及用于生产这些组合物的方法

(57)摘要

一些变型提供了一种新型纳米木质纤维素组合物,其在干透、不含灰分并且不含乙酰基的基础上,包含:35wt%至80wt%的纤维素纳米原纤维、纤维素微原纤维或其组合;15wt%至45wt%的木质素;以及5wt%至20wt%的半纤维素。半纤维素可以含有木聚糖或甘露聚糖作为主要组分。由半纤维素含量介于原料生物物质的高半纤维素含量和常规纳米纤维素的低半纤维素含量之间而产生新颖的性质。由于木质素的存在,纳米木质纤维素组合物是疏水性的。还描述了用于制造和使用纳米木质纤维素组合物的方法。



1. 一种纳米木质纤维素组合物, 在干透、不含灰分并且不含乙酰基的基础上, 所述纳米木质纤维素组合物包含: 约35wt%至约80wt%的纤维素纳米原纤维、纤维素微原纤维或其组合; 约15wt%至约45wt%的木质素; 以及约5wt%至约20wt%的半纤维素。

2. 根据权利要求1所述的纳米木质纤维素组合物, 其中在干透、不含灰分并且不含乙酰基的基础上, 所述组合物包含约40wt%至约70wt%的纤维素纳米原纤维、纤维素微原纤维或其组合。

3. 根据权利要求1所述的纳米木质纤维素组合物, 其中在干透、不含灰分并且不含乙酰基的基础上, 所述组合物包含约45wt%至约60wt%的纤维素纳米原纤维、纤维素微原纤维或其组合。

4. 根据权利要求1所述的纳米木质纤维素组合物, 其中在干透、不含灰分并且不含乙酰基的基础上, 所述组合物包含约20wt%至约40wt%的木质素。

5. 根据权利要求1所述的纳米木质纤维素组合物, 其中在干透、不含灰分并且不含乙酰基的基础上, 所述组合物包含约25wt%至约35wt%的木质素。

6. 根据权利要求1所述的纳米木质纤维素组合物, 其中在干透、不含灰分并且不含乙酰基的基础上, 所述组合物包含约7wt%至约15wt%的半纤维素。

7. 根据权利要求1所述的纳米木质纤维素组合物, 其中在干透、不含灰分并且不含乙酰基的基础上, 所述组合物包含约8wt%至约14wt%的半纤维素。

8. 根据权利要求1所述的纳米木质纤维素组合物, 其中所述半纤维素含有木聚糖作为主要组分。

9. 根据权利要求1所述的纳米木质纤维素组合物, 其中所述半纤维素含有甘露聚糖作为主要组分。

10. 根据权利要求1所述的纳米木质纤维素组合物, 其中所述纳米木质纤维素组合物的特征在于: 在少于100分钟内完成至少99%过滤。

11. 一种浆料产品或纸产品, 所述浆料产品或纸产品含有根据权利要求1所述的纳米木质纤维素组合物。

纳米木质纤维素组合物以及用于生产这些组合物的方法

[0001] 优先权资料

[0002] 本国际专利申请要求于2017年6月22日提交的美国临时专利申请No. 62/523,293以及于2018年6月21日提交的美国专利申请No. 16/014,589的优先权,所述专利申请各自通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 本发明总体涉及通过将木质纤维素生物质分馏并进一步加工纤维素级分而产生的纳米纤维素和相关材料。

背景技术

[0004] 生物质精制(或生物精制)在工业中变得越来越普遍。纤维素纤维和糖、半纤维素糖、木质素、合成气、以及这些中间体的衍生物被用于生产化学品和燃料。实际上,我们现在观察到能够加工来料生物质的综合性生物精制厂的商业化与现在加工原油的炼油厂差不多相同。未充分利用的木质纤维素生物质原料的潜力在于,基于碳比石油便宜得多、以及从环境生命周期的观点来看要好得多。

[0005] 木质纤维素生物质是地球上最丰富的可再生材料并且已长期被认为是用于生产化学品、燃料和材料的潜在原料。木质纤维素生物质正常主要包含纤维素、半纤维素和木质素。纤维素和半纤维素是糖的天然聚合物,并且木质素是增强整个生物质网络的芳族/脂族烃聚合物。一些形式的生物质(例如再循环材料)不含半纤维素。

[0006] 尽管是地球上最可用的天然聚合物,但最近纤维素才以纳米晶体纤维素(NCC)、纳米原纤维纤维素(NFC)和细菌纤维素(BC)的形式作为纳米结构材料而兴起。纳米纤维素正被开发用于种类广泛的应用,例如聚合物增强、抗微生物膜、可生物降解的食品包装、印刷纸、颜料和油墨、纸和纸板包装、阻隔膜、粘合剂、生物复合材料、伤口愈合、药物和药品递送、纺织品、水溶性聚合物、建筑材料、运输行业的可再循环内部和结构部件、流变改性剂、低热量食品添加剂、化妆品增稠剂、药物片剂粘结剂、生物活性纸、乳液和粒子稳定泡沫的pickering稳定剂、涂料制剂、用于光学切换的膜、和洗涤剂。

[0007] 生物质来源的浆料可以通过机械加工转化为纳米纤维素。虽然该方法可能是简单的,但缺点包括能耗高、由于强力机械处理而损害纤维和粒子、以及原纤维直径和长度的分布宽。

[0008] 本领域中需要以降低的能量成本从生物质生产纳米纤维素的改进方法。还有,本领域中需要改良的起始材料(即生物质来源的浆料)来生产纳米纤维素。对于一些应用,希望生产具有高疏水性的纳米纤维素。

[0009] 本领域中还需要增加弱纤维素纤维的强度、以及改善纸、瓦楞芯纸浆和浆料产品的某些性质。

发明内容

[0010] 一些变型提供了一种纳米木质纤维素组合物,其在干透、不含灰分并且不含乙酰基的基础上,包含:约35wt%至约80wt%的纤维素纳米原纤维、纤维素微原纤维或其组合;约15wt%至约45wt%的木质素;以及约5wt%至约20wt%的半纤维素。半纤维素可以含有木聚糖或甘露聚糖作为主要组分。

[0011] 在某些实施方式中,所述组合物在干透、不含灰分并且不含乙酰基的基础上,包含约40wt%至约70wt%的纤维素纳米原纤维、纤维素微原纤维或其组合。

[0012] 在某些实施方式中,所述组合物在干透、不含灰分并且不含乙酰基的基础上,包含约45wt%至约60wt%的纤维素纳米原纤维、纤维素微原纤维或其组合。

[0013] 在某些实施方式中,所述组合物在干透、不含灰分并且不含乙酰基的基础上,包含约20wt%至约40wt%的木质素。

[0014] 在某些实施方式中,所述组合物在干透、不含灰分并且不含乙酰基的基础上,包含约25wt%至约35wt%的木质素。

[0015] 在某些实施方式中,所述组合物在干透、不含灰分并且不含乙酰基的基础上,包含约7wt%至约15wt%的半纤维素。

[0016] 在某些实施方式中,所述组合物在干透、不含灰分并且不含乙酰基的基础上,包含约8wt%至约14wt%的半纤维素。

[0017] 在一些实施方式中,所述纳米木质纤维素组合物的特征在于,在少于100分钟内完成至少99%过滤(例如完成100%)。

[0018] 本发明还提供了含有所公开的纳米木质纤维素组合物的浆料产品或纸产品。

[0019] 一些变型提供了一种用于生产纳米木质纤维素组合物的方法,所述方法包括:

[0020] (a) 提供木质纤维素生物质原料;

[0021] (b) 在煮解器中在有效反应条件下用包含蒸汽和/或热水的反应溶液煮解原料,以产生含有富含纤维素的固体、半纤维素低聚物和木质素的煮解物流;

[0022] (c) 可选地洗涤富含纤维素的固体,以从富含纤维素的固体中除去至少一部分半纤维素低聚物和/或至少一部分木质素;

[0023] (d) 机械处理富含纤维素的固体以形成含有纤维素纳米原纤维和/或纤维素纳米晶体、半纤维素和木质素的纳米木质纤维素组合物;以及

[0024] (e) 回收纳米木质纤维素组合物。

[0025] 在一些方法中,所述纳米木质纤维素组合物,在干透、不含灰分并且不含乙酰基的基础上,包含:约35wt%至约80wt%的纤维素纳米原纤维、纤维素微原纤维或其组合;约15wt%至约4wt%的木质素;以及约5wt%至约20wt%的半纤维素。

[0026] 在一些方法中,所述纳米木质纤维素组合物的特征在于,在少于100分钟内完成至少99%过滤。

[0027] 所述方法还可以包括生产含有所述纳米木质纤维素组合物的浆料产品或纸产品。例如,可以将所述纳米木质纤维素组合物进给到造纸机以生产纸产品。

附图说明

[0028] 图1A是通过精制和均质化由热水提取生物质产生的材料而实验性生产的示例性

纳米纤维素的SEM图像。

[0029] 图1B是通过精制和均质化由热水提取生物质产生的材料而实验性生产的示例性纳米纤维素的SEM图像。

[0030] 图1C是通过精制和均质化由热水提取生物质产生的材料而实验性生产的示例性纳米纤维素的SEM图像。

[0031] 图2是实施例1中生产的洗涤过的纳米木质纤维素的40×放大光学显微照片。

[0032] 图3是实施例2中生产的洗涤过的纳米木质纤维素的40×放大光学显微照片。

[0033] 图4是与现有技术的牛皮纸浆相比,实施例2的纳米木质纤维素的过滤速率的图线。

具体实施方式

[0034] 本描述将使本领域技术人员能够进行和使用本发明,并且它描述了本发明的多个实施方式、改编、变型、可替代方案、和用途。当结合任何附图参考本发明的以下详细描述时,本发明的这些和其他实施方式、特征和优点对于本领域技术人员将变得更加显而易见。

[0035] 用于本说明书和所附权利要求中时,不带数量指示的指称物包括复数个指称物,除非上下文另有明确说明。除非另有定义,否则本文中使用的所有技术和科学术语所具有的含义与本发明所属领域的普通技术人员所通常理解的相同。除非另有说明,否则基于百分比的所有组成数字和范围均为重量百分比。所有数字或条件范围都意指包括该范围内所含的任何特定值,四舍五入到任何合适的小数点。

[0036] 除非另有说明,否则用于说明书和权利要求中的表示参数、反应条件、组分浓度等的所有数字应理解为在所有情况下均被术语“约”修饰。因此,除非有相反的说明,否则在下面的说明书和所附权利要求中阐述的数值参数是近似值,其可至少取决于具体的分析技术而变化。

[0037] 术语“包括”与“包含”、“含有”或“特征在于”同义,是包含性的或开放性的,并且不排除额外的、未列举的元素或方法步骤。“包括”是权利要求语言中使用的技术术语,其意味着所指定的权利要求元素是必要的,但其他权利要求元素可以被添加并仍然形成权利要求范围内的构建体。

[0038] 如本文所用,短语“由...组成”排除了该权利要求中未明确说明的任何元素、步骤或成分。当在权利要求的主体的从句中而不是紧接在前序部分之后出现短语“由...组成”(或其变型)时,它仅限制在该从句中阐述的元素;该权利要求作为一个整体来看并不排除其他元素。如本文所用,短语“基本上由...组成”将权利要求的范围限于明确说明的元素或方法步骤,加上不实质性影响所要求保护的主题的基础和新颖特征的那些元素或方法步骤。

[0039] 关于术语“包括”、“由...组成”和“基本上由...组成”,在本文中使用这三个术语中的一个之处,当前公开的和要求保护的主体可以包括使用另外两个术语中的任一个。因此,在一些没有另外明确叙述的实施方式中,任何情况的“包括”都可以被“由...组成”、或者由“基本上由...组成”代替。

[0040] 一些变型是以发现一种用于将木质纤维素生物质转化为纳米纤维素或纳米木质纤维素的令人吃惊的简单方法为前提。可以对生物质进行蒸汽或热水浸泡以溶解半纤维

素。该步骤之后是对富含纤维素(和富含木质素)的固体进行机械精制。

[0041] 一些变型提供了一种纳米木质纤维素组合物,其在干透、不含灰分并且不含乙酰基的基础上,包含:约35wt%至约80wt%的纤维素纳米原纤维、纤维素微原纤维或其组合;约15wt%至约45wt%的木质素;以及约5wt%至约20wt%的半纤维素。

[0042] 在各种实施方式中,纳米木质纤维素组合物在干透、不含灰分并且不含乙酰基的基础上,可以包含约(或至少约,或最多约)30wt%、35wt%、40wt%、45wt%、50wt%、55wt%、60wt%、65wt%、75wt%、75wt%、80wt%、85wt%、或90wt%的纤维素纳米原纤维、纤维素微原纤维或其组合。

[0043] 在各种实施方式中,纳米木质纤维素组合物在干透、不含灰分并且不含乙酰基的基础上,可以包含约(或至少约,或最多约)10wt%、15wt%、20wt%、25wt%、30wt%、35wt%、40wt%、45wt%、或50wt%的木质素。

[0044] 在各种实施方式中,纳米木质纤维素组合物在干透、不含灰分并且不含乙酰基的基础上,可以包含约(或至少约,或最多约)2wt%、3wt%、4wt%、5wt%、6wt%、7wt%、8wt%、9wt%、10wt%、11wt%、12wt%、13wt%、14wt%、15wt%、16wt%、17wt%、18wt%、19wt%、或20wt%的半纤维素。半纤维素可含有木聚糖或甘露聚糖作为主要组分。

[0045] “干透、不含灰分并且不含乙酰基的基础”表示所记载的浓度(i)绝对不含任何水,例如在糖聚合物中化学上含有的H-OH基团不包括在内;(ii)不含任何灰分,包括松散的灰分(例如,沙或污物)和结合的灰分(例如,不易从固体中提取出来的金属氧化物);以及(iii)不含与半纤维素组分结合的乙酰基基团,或衍生自乙酰基基团的游离乙酸。

[0046] 在某些实施方式中,组合物在干透、不含灰分并且不含乙酰基的基础上,包含约40wt%至约70wt%的纤维素纳米原纤维、纤维素微原纤维或其组合。

[0047] 在某些实施方式中,组合物在干透、不含灰分并且不含乙酰基的基础上,包含约45wt%至约60wt%的纤维素纳米原纤维、纤维素微原纤维或其组合。

[0048] 在某些实施方式中,组合物在干透、不含灰分并且不含乙酰基的基础上,包含约20wt%至约40wt%的木质素。

[0049] 在某些实施方式中,组合物在干透、不含灰分并且不含乙酰基的基础上,包含约25wt%至约35wt%的木质素。

[0050] 在某些实施方式中,组合物在干透、不含灰分并且不含乙酰基的基础上,包含约7wt%至约15wt%的半纤维素。

[0051] 在某些实施方式中,组合物在干透、不含灰分并且不含乙酰基的基础上,包含约8wt%至约14wt%的半纤维素。

[0052] 纳米木质纤维素组合物可含有作为水分或在固体的浆料中的水。纳米木质纤维素组合物,在不含灰分并且不含乙酰基的基础上(但以湿基计),可含有至少约(或至少约,或最多约)5wt%、10wt%、15wt%、20wt%、25wt%、30wt%、35wt%、40wt%、45wt%、50wt%、60wt%、70wt%、80wt%、90wt%或更高的水。

[0053] 纳米木质纤维素组合物可含有灰分。纳米木质纤维素组合物,在干透并且不含乙酰基的基础上,可含有至少约(或至少约,或最多约)0.1wt%、0.5wt%、1wt%、2wt%、3wt%、4wt%、5wt%或更高的灰分。

[0054] 纳米木质纤维素组合物可含有乙酰基基团。纳米木质纤维素组合物,在干透并且

不含灰分的基础上,可含有至少约(或至少约,或最多约)0.1wt%、0.5wt%、1.0wt%、1.5wt%、2.0wt%、2.5wt%、3.0wt%或更高的乙酰基基团。

[0055] 在一些实施方式中,所述纳米木质纤维素组合物的特征在于在少于100分钟内完成至少99%过滤(例如完成100%)。

[0056] 本发明还提供了含有所公开的纳米木质纤维素组合物的浆料产品或纸产品。

[0057] 在某些变型中,造纸厂共同生产纳米木质纤维素,并将这种材料加回到自身的供料中作为用于制造更坚固的纸张、或更光滑的纸张、或为最终的纸产品提供更便宜的供料的方式。在一些实施方式中,纳米木质纤维素是作为该造纸厂或附近造纸厂的副业操作,使用现有的低相容性精制机生产的。将所得的纳米木质纤维素的至少一些加回到掺合料中。

[0058] 这个概念可导致使用低成本木材作为主要原料来生产浆料的能力。许多造纸厂使用硬木和软木的混合物来实现强度和纸张形成/光滑度的期望组合。除了替代成本较高的原料外,纳米木质纤维素还可以充当造纸机的助留剂。因此,造纸机可以利用助留剂的功能以及来自相同材料(纳米木质纤维素)的纸张强度。

[0059] 本发明的原理可以应用于任何类型的浆料或制浆厂,包括化学(例如,AVAP®、牛皮、或亚硫酸盐)、机械、热机械、化学热机械、水热机械的(例如GreenBox+®或GP3+™)或其他类型的制浆。化学制浆通常将木质素和半纤维素降解为小的水溶性分子,这些分子可以在不会使纤维素纤维解聚的情况下从纤维素纤维上洗掉。AVAP®制浆在不显著降解糖的情况下去除木质素和半纤维素,使得可以回收所有主要组分(纤维素、半纤维素和木质素)。各种机械制浆方法,例如磨木和精制机机械制浆,物理上将纤维素纤维彼此撕裂。许多木质素仍然附着在纤维上。因为可能会切断纤维,所以强度受损。相关的混合制浆方法使用化学处理和热处理的组合来开始简化的化学制浆过程,然后进行机械处理以分离纤维。这些混合方法包括热机械制浆和化学热机械制浆。化学处理和热处理减少了机械处理随后所需的能量的量,也减少了纤维所遭受的强度损失的量。

[0060] 在一些优选实施方式中,本发明应用于热机械制浆厂或水热机械制浆厂。

[0061] 在一些实施方式中,由正常制浆操作产生的热机械或水热机械浆料中的一些被送至副业纳米纤维素生产操作(包括对热机械或水热机械浆料进行机械精制)以产生纳米纤维素粒子(例如纤维素纳米原纤维)。于2016年9月28日提交的共同拥有的美国专利申请No.15/278,800,题为“用于生产纳米纤维素的方法以及由其生产的纳米纤维素组合物(PROCESSES FOR PRODUCING NANOCELLULOSE, AND NANOCELLULOSE COMPOSITIONS PRODUCED THEREFROM)”,在此针对其在一些实施方式中将热机械或水热机械浆料转化为纳米纤维素的示教通过引用并入本文。

[0062] 在一些变型中,可以将纳米纤维素添加到强度性质不足的瓦楞芯纸纸浆中,以使所生成的复合材料符合或超过意向应用所需的强度性质。尽管这些实施方式的原理不限于瓦楞芯纸或纳米纤维素的任何特定来源,但优选的实施方式将通过蒸汽或热水提取(称为GreenBox+®技术)产生的瓦楞芯纸与通过对由生物质的酸性溶剂分馏(称为AVAP®技术)获得的浆料进行精制而产生的纳米纤维素进行组合。

[0063] 在一些优选实施方式中,采用起始生物质的蒸汽提取或热水提取来产生浆料,然后进行精制并可选地洗涤以产生瓦楞芯纸纸浆。参考2013年10月2日提交的共同拥有的美

国专利申请No.14/044,784(2014年4月10日以US 20140096922A1公布),其在此针对在各种实施方式中用于生产瓦楞芯纸纸浆的示例性工艺条件通过引用被并入本文。

[0064] 在一些实施方式中,采用热水提取起始生物质来产生浆料,然后将其精制以生产纳米木质纤维素。如本文所意指,“纳米木质纤维素”是含有与大量木质素和半纤维素紧密结合(即,化学和/或物理结合)的纤维素粒子的材料。纤维素(在纳米木质纤维素粒子内)可以包括纳米原纤维和/或微原纤维。木质素(在纳米木质纤维素粒子内)的百分比通常为至少约20wt%,并且半纤维素(在纳米木质纤维素粒子内)的百分比通常为至少约5wt%。某些实施方式采用如共同拥有的美国专利申请No.15/047,608(于2016年8月25日以US 20160244788公布)中所述的热热水消化和/或精制,所述美国专利申请在此将其通过引用并入本文。

[0065] 有效的热水提取条件可以包括使木质纤维素生物质与蒸汽(在各种压力下以饱和、过热或过饱和的形式)和/或热水接触。在一些实施方式中,HWE步骤使用液态热水在约140-220°C的温度进行,所述温度例如约150°C、160°C、170°C、175°C、180°C、185°C、190°C、200°C、或210°C。在一些实施方式中,HWE步骤使用液态热水进行,停留时间为约1分钟至约60分钟,例如约2分钟、2.5分钟、3分钟、3.5分钟、4分钟、5分钟、7.5分钟、10分钟、12.5分钟、15分钟、20分钟、25分钟、30分钟、35分钟、40分钟、45分钟、50分钟、或55分钟。

[0066] 在某些实施方式中,将木质素包被的纳米纤维素(优选木质素包被的纤维素纳米原纤维)添加到瓦楞芯纸纸浆中。不受理论的限制,纳米原纤维中的木质素可以增强瓦楞芯纸的耐湿性。木质素包被的纳米纤维素的生产在下面详细描述。在一些实施方式中,木质素在压制期间填充了纤维之间的空隙。

[0067] 使用公知的技术,可以从改性(用纳米纤维素)的瓦楞芯纸纸浆生产瓦楞芯纸产品。参见,例如,Twede和Selke,“Cartons,crates and corrugated board:handbook of paper and wood packaging technology,”DEStech Publications,pages 41-56,2005;以及Foster“Boxes,Corrugated”,在The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology(1997,Brody A和Marsh K编辑,第二版)中。

[0068] 如本文所意指的,“纳米纤维素”被广泛地定义为包括一定范围的纤维素材料,包括但不限于微原纤维化纤维素(或纤维素微原纤维)、纳米原纤维化纤维素(或纤维素纳米原纤维)、微晶纤维素、纳米晶纤维素、以及微粒化或原纤维化的溶解浆料。通常,本文提供的纳米纤维素将包含具有至少一个纳米尺度的长度尺寸(例如,直径)的粒子。

[0069] “纳米原纤维化纤维素”或等同的“纤维素纳米原纤维”是指含有纳米级粒子或纤维、或微米级和纳米级两者的粒子或纤维的纤维素纤维或区域。“纳米晶纤维素”或等同的“纤维素纳米晶体”是指含有纳米级域、或微米级域和纳米级域两者的纤维素粒子、区域或晶体。“微米级”包括1 μ m至100 μ m,而“纳米级”包括0.01nm至1000nm(1 μ m)。这些材料中也可以存在更大的域(包括长纤维)。

[0070] 现在将描述本发明的某些示例性实施方式。这些实施方式并不意在限制如所要求保护的本发明的范围。步骤的顺序可以变化,可以省略一些步骤,和/或可以添加其他步骤。在本文中提到的第一步、第二步等仅出于说明一些实施方式的目的。

[0071] 一些变型提供了包含纤维素和纳米木质纤维素的浆料产品,其中所述纳米纤维素包括纤维素纳米原纤维和/或纤维素纳米晶体,并且其中所述纳米木质纤维素是在与制浆

过程分开的用于产生纤维素的步骤中由纤维素衍生而来的。

[0072] 在一些实施方式中,制浆过程是热机械制浆或水热机械制浆。浆料产品可以是纸或不同于纸的结构物体(例如盒子、板材、工程木材等)。

[0073] 在优选实施方式中,该浆料产品比其他方面相同但没有纳米木质纤维素的浆料产品更坚固。在一些实施方式中,该浆料产品比其他方面相同但没有纳米木质纤维素的浆料产品更光滑。

[0074] 制浆过程在某些实施方式中是热机械制浆,并且纳米木质纤维素基本上由含有纤维素、木质素和半纤维素的纳米原纤维组成。纳米原纤维可以通过对来自热机械制浆的纤维素前体(有显著量的木质素和半纤维素)进行机械精制而产生。

[0075] 其他变型提供了包含纤维素浆料和纳米木质纤维素的瓦楞芯纸纸浆组合物,其中所述纳米木质纤维素包括疏水性纳米原纤维。在一些实施方式中,纳米木质纤维素以干基计以所述组合物的至少约0.1wt%、0.5wt%、1wt%、2wt%、5wt%、或10wt%的浓度存在。在某些实施方式中,纳米木质纤维素是浆料供料的重要部分,即为约5wt%、10wt%、15wt%、20wt%、25wt%或更多。

[0076] 在瓦楞芯纸纸浆组合物的一些实施方式中,纤维素浆料是机械浆料或热机械浆料(例如,GreenBox+®浆料)。在一些实施方式中,纤维素浆料是化学浆料(例如,AVAP®浆料、牛皮纸浆、亚硫酸盐浆料或苏打浆料)。

[0077] 在一些实施方式中,方法还包括由瓦楞芯纸纸浆组合物生产瓦楞芯纸产品。第一量的木质纤维素生物质和第二量的木质纤维素生物质可以来自相同的生物质来源或不同的生物质来源。

[0078] 在一些实施方式中,纳米木质纤维素是含木质素的疏水性纤维素。在这些或其他实施方式中,纳米木质纤维素主要是以纳米原纤维、微原纤维或其混合物的形式。

[0079] 在一些实施方式中,提供了一种用于执行所公开的方法的系统。该系统可包括用于在第一位置产生第一浆料的第一子系统和用于在不同于第一位置的第二个位置产生纳米木质纤维素的第二子系统。最终产品的产生可以在第一子系统或第二子系统中的某一个处或在其他位置处进行。

[0080] 在一些实施方式中,纳米木质纤维素源自于选自由硬木、软木、农业废弃物及其组合组成的组中的生物质来源。

[0081] 在一些实施方式中,纳米木质纤维素通过如下得到:在酸、用于木质素的溶剂和水的存在下通过分馏生物质以生成富含纤维素的固体和液相;然后将富含纤维素的固体机械精制以生成纳米木质纤维素。在某些实施方式中,酸是二氧化硫,溶剂是乙醇。在某些实施方式中,使用AVAP®方法制造用于增强纤维素纤维的纳米木质纤维素。

[0082] “增强”在各种实施方式中可以通过简单混合、磨碎、研磨、搅拌、沉积/干燥或其他处理来实现。

[0083] 在一些实施方式中,方法还包括由纤维素纤维生产单纤维产品。在这些或其他实施方式中,方法还包括由纤维素纤维生产复合材料。用纳米木质纤维素增强弱纤维可以增加复合材料和单纤维产品以及其他产品的强度。

[0084] 在一些实施方式中,首先从纤维素纤维制成产品,然后用纳米木质纤维素增强产品(不是浆料)。在这些实施方式中,如果需要,例如,可以对整体产品或对选定的表面或区

域进行增强。

[0085] 生物质原料可以选自硬木、软木、森林残留物、桉树、工业废物、纸浆和造纸废物、消费废物或其组合。一些实施方式利用农业废弃物，其包括与粮食作物、一年生禾草、能源作物或其他每年可再生原料相关的木质纤维素生物质。示例性的农业废弃物包括但不限于玉米秸秆、玉米纤维、小麦秸秆、甘蔗渣、甘蔗秸秆、稻草、燕麦秸秆、大麦秸秆、芒草、能源甘蔗秸秆/渣、或其组合。本文公开的方法得益于原料灵活性；它对多种多样含纤维素的原料有效。

[0086] 如本文所用，“木质纤维素生物质”是指含有纤维素、木质素和半纤维素的任何材料。可以使用一种或多种类型的生物质的混合物。在一些实施方式中，生物质原料除了含蔗糖的组分（例如，甘蔗或能量甘蔗）和/或淀粉组分（例如，玉米、小麦、水稻等）之外，还包含木质纤维素组分（例如上述的木质纤维素）。各种水分含量可与起始生物质有关。生物质原料不必、但可以相对干燥。一般而言，生物质是颗粒或碎片的形式，但粒度在本发明中并不关键。

[0087] 在一些实施方式中，处理总机械能小于约5000千瓦时/吨富含纤维素的固体，例如小于约4000千瓦时/吨富含纤维素的固体、3000千瓦时/吨富含纤维素的固体、2000千瓦时/吨富含纤维素的固体或1000千瓦时/吨富含纤维素的固体的富含纤维素的固体。能量消耗可以用任何其他合适的单位来度量。测量由驱动机械处理装置的电动机汲取的电流的安培计是用于获得总机械能估计值的一种方式。

[0088] 机械处理可以使用一种或多种已知的技术，例如但不限于研磨、磨碎、打浆、超声处理或任何其他手段，以在纤维素中形成或释放纳米原纤维和/或纳米晶体。本质上，可以利用将纤维物理分离成原纤维的任何类型的磨机或设备。这样的磨机在行业中是公知的，包括但不限于Valley打浆机、单盘精制机、双盘精制机、锥形精制机——包括大角度和小角度、圆筒形精制机、均质机、微流化机以及其他类似的研磨或磨碎设备。参见，例如，Smook, Handbook for Pulp&Paper Technologists, Tappi出版社, 1992；以及Hubbe等人，“Cellulose Nanocomposites: A Review,” BioResources 3 (3), 929-980 (2008)。

[0089] 在工艺期间可以通过多个手段中的任何一种来监测机械处理的程度。某些光学仪器可以提供有关纤维长度分布和%细度的连续数据，其两者之一可用于界定机械处理步骤的终点。机械处理期间的时间、温度和压力可以变化。例如，在一些实施方式中，可以利用在环境温度和压力下超声处理约5分钟至2小时的时间。

[0090] 在一些实施方式中，一部分富含纤维素的固体被转化为纳米原纤维，而其余的富含纤维素的固体未被原纤维化。在各种实施方式中，约10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、95%、99%、或基本上所有富含纤维素的固体被原纤维化为纳米原纤维。在一些实施方式中，一部分纳米原纤维被转化为纳米晶体，而其余的纳米原纤维没有被转化为纳米晶体。在干燥期间，一些纳米晶体可能一起复原并形成纳米原纤维。

[0091] 机械处理后，纳米纤维素材料可以按粒度分类。可以对一部分材料进行分离工艺，例如酶促水解以产生葡萄糖。这样的材料可具有例如，良好的结晶度，但可能不具有期望的粒度或聚合度。

[0092] 所述方法还可以包括用一种或多种酶或一种或多种酸处理富含纤维素的固体。当使用酸时，它们可以选自由二氧化硫、亚硫酸、木质素磺酸、乙酸、甲酸及其组合组成的组。

与半纤维素有关的酸,例如乙酸或糖醛酸,可以单独使用或与其他酸结合使用。另外,所述方法可以包括用热来处理富含纤维素的固体。在一些实施方式中,所述方法不使用任何酶或酸。

[0093] 当使用酸时,酸可以是强酸,例如硫酸、硝酸或磷酸。在更严格的温度和/或时间下,可以使用较弱的酸。可以使用水解纤维素(即纤维素酶)并可能水解半纤维素(即具有半纤维素酶活性)的酶,来代替酸或可能在酸性水解之前或之后以顺序的配置使用。

[0094] 在一些实施方式中,所述方法包括酶处理富含纤维素的固体以水解非晶态纤维素。在其他实施方式中,或依次在酶处理之前或之后,所述方法可包括酸处理富含纤维素的固体以水解非晶态纤维素。

[0095] 在一些实施方式中,所述方法还包括酶处理结晶纤维素。在其他实施方式中,或依次在酶处理之前或之后,所述方法还包括酸处理结晶纤维素。

[0096] 如果需要,可以在机械处理之前或可能同时采用酶处理。然而,在优选的实施方式中,在分离纳米纤维之前,不必要进行酶处理来水解非晶态纤维素或弱化纤维壁的结构。

[0097] 机械处理之后,可以回收纳米木质纤维素。纤维素纳米原纤维和/或纳米晶体的分离可以使用能够在保持纳米原纤维的完整性的同时使细胞壁的超微结构崩解的装置来完成。例如,可以使用均质机。在一些实施方式中,回收纤维素聚集体原纤维,其组分原纤维的宽度在1-100nm范围内,其中原纤维尚未完全彼此分离。

[0098] 在一些实施方式中,纳米木质纤维素材料的特征在于粒子的平均长度-宽度纵横比为约10至约1000,例如约15、20、25、35、50、75、100、150、200、250、300、400或500。纳米原纤维通常涉及比纳米晶体更高的纵横比。例如,纳米晶体可以具有约100nm至500nm的长度范围和约1nm至10nm的直径。纳米原纤维的长度为约2000nm,直径范围为5nm至50nm,转换成纵横比为40至400。在一些实施方式中,纵横比小于50、小于45、小于40、小于35、小于30、小于25、小于20、小于15、或小于10。

[0099] 可选地,所述方法还包括将非晶态纤维素水解为葡萄糖、回收葡萄糖、并将葡萄糖发酵成发酵产物。可选地,所述方法还包括回收、发酵或进一步处理源自于一些半纤维素的半纤维素糖。可选地,所述方法还包括回收、燃烧或进一步处理木质素。

[0100] 从水解非晶态纤维素生成的葡萄糖可以整合到整个工艺中,以生产乙醇或其他发酵联产物。因此,在一些实施方式中,所述方法还包括将非晶态纤维素水解为葡萄糖,并回收葡萄糖。可以将葡萄糖纯化并出售。或者可以将葡萄糖发酵成发酵产物,例如但不限于乙醇。如果需要,可以将葡萄糖或发酵产物再循环至前端,例如用于半纤维素糖加工。

[0101] 当回收半纤维素糖并进行发酵时,可以将其发酵以产生单体或其前体。单体可以聚合产生聚合物,所述聚合物然后可以与纳米纤维素材料组合以形成聚合物-纳米纤维素复合材料。

[0102] 在一些实施方式中,所述方法还包括将纳米木质纤维素材料化学转化为一种或多种纳米木质纤维素衍生物。例如,纳米木质纤维素衍生物可以选自由纳米木质纤维素酯、纳米木质纤维素醚、纳米木质纤维素醚酯、烷基化纳米木质纤维素化合物、交联的纳米木质纤维素化合物、酸官能化的纳米木质纤维素化合物、碱官能化的纳米木质纤维素化合物及其组合组成的组。

[0103] 可以采用各种类型的纳米木质纤维素官能化或衍生化,例如使用聚合物的官能

化、化学表面改性、使用纳米粒子(即除纳米木质纤维素之外的其他纳米粒子)的官能化、用无机物或表面活性剂的改性、或生化改性。

[0104] 在热塑性塑料中已经实现了木质素的高负载率。用公知的木质素修饰获得更高的负载水平。含有大量木质素的有用聚合物材料的制备已经成为三十多年来的研究主题。通常,在满足机械特性的同时,木质素可以通过挤出掺合到聚烯烃或聚酯中至多25-40wt%。为了增加木质素与和其他疏水性聚合物之间的相容性,已使用了不同的方法。例如,可以通过与长链脂肪酸的酯化来完成木质素的化学修饰。

[0105] 限制强度提高型轻质纳米纤维素在复合材料中的应用的的重要因素是纤维素的固有亲水性。对纳米纤维素表面进行表面改性以赋予疏水性从而使得能够在疏水性聚合物基质中均匀分散是一个活跃的研究领域。已经发现,如本文提供的纳米木质纤维素是疏水性的。

[0106] 可选地,用于生产疏水性纳米木质纤维素材料的方法还可包括对木质素化学改性以增加纳米木质纤维素材料的疏水性。可以对木质素进行任何已知的化学改性,以进一步增加由本发明的实施方式提供的纳米木质纤维素材料的疏水性质。

[0107] 本发明的一些变型以相对简单的方法为前提来生成由纤维素生物质制成的高粘度化合物。所述高粘度化合物当以小比例与不同的流体例如钻井液、涂料等混合时将充当流变改性剂。

[0108] 在水力压裂液制剂中,尤其是水基制剂但对油基制剂也同样,这些组合物可以起胶凝剂的作用。易于混合和处理允许针对各储层特性进行定制。当与市场当前可用的产品相比时,这些流变改性剂的多种性质提供了强大的优势。这些性质中的一些是较高的热稳定性、强剪切稀化、触变质量和水溶性。这些新化合物的另一个重要性质是它们可生物降解,并且除生物质和水之外,它们的生产不涉及任何其他化学品。

[0109] 一些变型提供了一种用于生产纳米纤维素材料的方法,所述方法包括:

[0110] (a) 提供木质纤维素生物质原料;

[0111] (b) 在煮解器中在有效反应条件下用包含蒸汽和/或热水的反应溶液煮解原料,以产生含有富含纤维素的固体、半纤维素低聚物和木质素的煮解物流;

[0112] (c) 可选地洗涤富含纤维素的固体,以从富含纤维素的固体中除去半纤维素低聚物的至少一部分和/或木质素的至少一部分;

[0113] (d) 机械处理富含纤维素的固体以形成含有纤维素纳米原纤维和/或纤维素纳米晶体的纳米纤维素材料;以及

[0114] (e) 回收纳米纤维素材料。

[0115] 方法还可以包括用一种或多种酶(例如纤维素酶)或用一种或多种酸例如二氧化硫、亚硫酸、木质素磺酸、乙酸、甲酸或其组合来处理富含纤维素的固体。方法还可以包括用热来处理富含纤维素的固体。在一些实施方式中,步骤(b)-(d)没有使用任何酶或外加的酸。

[0116] 所述纳米纤维素材料可以包含纤维素纳米原纤维或者纤维素纳米原纤维和纤维素纳米晶体的混合物。图1A-图1C显示了通过精制和均质化由热水提取生物质产生的材料而实验性生产的示范性纳米纤维素的SEM图像。纳米纤维素材料也可以包含木质素,其包含直径小于1微米的木质素粒子。方法可以包括生产后对富含纤维素的固体进行漂白和/或对

纳米纤维素材料进行漂白。

[0117] 在一些实施方式中,方法还包括回收、发酵或进一步处理源自于半纤维素低聚物的半纤维素糖。例如,可以将半纤维素糖发酵成发酵产物,例如(但不限于)乙醇。

[0118] 在一些实施方式中,方法还包括将富含纤维素的固体的一部分水解为葡萄糖;回收葡萄糖;以及可选地将葡萄糖发酵成发酵产物,例如正丁醇或1,4-丁二醇。

[0119] 方法还可以包括回收、燃烧或进一步处理从富含纤维素的固体中洗涤的木质素。初始木质素(在起始原料中)中的一些或全部可成为纳米纤维素材料的一部分,由于木质素的存在,纳米纤维素材料将是至少部分地疏水性的。

[0120] 在一些实施方式中,方法还包括将纳米纤维素材料化学转化为一种或多种纳米纤维素衍生物。例如,纳米纤维素衍生物可以选自由纳米纤维素酯、纳米纤维素醚、纳米纤维素醚酯、烷基化纳米纤维素化合物、交联纳米纤维素化合物、酸官能化纳米纤维素化合物、碱官能化纳米纤维素化合物及其组合组成的组。

[0121] 在某些实施方式中,步骤(d)包括盘式精制,随后将富含纤维素的固体均质化。步骤(d)或其一部分可以在至少10wt%、例如至少20wt%的固体稠度下进行。

[0122] 在一些实施方式中,方法包括使富含纤维素的固体中所含的纤维素纤维进行爆破(explode)。例如,可以使用蒸汽爆破和/或快速减压来实现纤维的爆破。在某些实施方式中,步骤(d)利用喷放管线(blow-line)精制机,可选地在减压下。

[0123] 本发明的一些变型提供了一种用于由纤维素生物质生产源于生物质的流变改性剂的方法,所述方法包括:

[0124] (a) 提供包含纤维素生物质的原料;

[0125] (b) 在煮解器中在有效反应条件下用包含蒸汽和/或热水的反应溶液煮解原料,以产生含有富含纤维素的固体、半纤维素低聚物和木质素的煮解物流;

[0126] (c) 在第一高强度精制单元中精制富含纤维素的固体,从而生成精制的纤维素固体;

[0127] (d) 在步骤(c)后洗涤精制的纤维素固体,和/或在步骤(c)前洗涤煮解物流然后进行精制,从而产生洗涤的精制纤维素固体;

[0128] (e) 在第二高强度精制单元中将洗涤的精制纤维素固体胶凝,从而生成胶凝的纤维素固体;以及

[0129] (f) 在高剪切均质机中均化胶凝的纤维素固体,从而生成含有纤维素纳米原纤维、纤维素纳米晶体或纤维素纳米原纤维和纤维素纳米晶体的混合物的源于生物质的流变改性剂。

[0130] 可选地,方法还包括在步骤(b)之前对原料进行湿法或干法清洁。可选地,无论是否清洁原料,方法还包括在步骤(b)之前减小原料的尺寸。

[0131] 步骤(b)可以在约140°C至约210°C的煮解温度下进行。步骤(b)可以进行约5分钟至约45分钟的煮解时间。步骤(b)可以按约2至约6的液/固重量比进行。

[0132] 方法可以包括在步骤(b)之后,进行煮解物流的热喷放或冷喷放减压。

[0133] 第一高强度精制单元可以利用例如盘或锥形板。在各种实施方式中,第一高强度精制单元将能量以约20千瓦/吨至约200千瓦/吨(以干透计)的量传递给富含纤维素的固体。

[0134] 步骤(d)中的洗涤可以在约18℃至约95℃的温度进行。在一些实施方式中,步骤(d)中的洗涤利用加压螺旋压机。

[0135] 第二高强度精制单元可以利用例如盘或锥形板。第一高强度精制单元和第二高强度精制单元优选具有带有不同的凹槽和挡板(dam)尺寸的不同图案。在各种实施方式中,第二高强度精制单元将能量以约20千瓦/吨至约200千瓦/吨(以干透计)的量传递给洗涤的精制纤维素固体。

[0136] 在一些实施方式中,高剪切均质机传递的剪切力等于在约10,000psig至约25,000psig的压力下产生的剪切力。

[0137] 在一些实施方式中,将洗涤的精制纤维素固体在步骤(e)之前储存一段时间。步骤(e)可以在与步骤(a)-(d)不同的位置处进行。还有,步骤(f)可以在与步骤(a)-(e)不同的位置处进行。

[0138] 本发明的其他变型提供了一种用于由纤维素生物质生产源于生物质的流变改性剂的方法,所述方法包括:

[0139] (a) 提供包含富含纤维素的固体的预处理原料;

[0140] (b) 在第一高强度精制单元中精制富含纤维素的固体,从而生成精制的纤维素固体;

[0141] (c) 可选地在步骤(b)后洗涤精制的纤维素固体,和/或可选地在步骤(b)前洗涤煮解物流然后精制,从而生成洗涤的精制纤维素固体;

[0142] (d) 在第二高强度精制单元中将洗涤的精制纤维素固体胶凝,从而生成胶凝的纤维素固体;以及

[0143] (e) 在高剪切均质机中均化胶凝的纤维素固体,从而生成含有纤维素纳米原纤维的源于生物质的流变改性剂。

[0144] 在一些实施方式中,预处理的原料是源自于木材或木质纤维素生物质的牛皮纸浆。在一些实施方式中,预处理的原料是源自于木材或木质纤维素生物质的亚硫酸盐浆料。在一些实施方式中,预处理的原料是源自于木材或木质纤维素生物质的苏打浆料。在一些实施方式中,预处理的原料是源自于木材或木质纤维素生物质的机械浆料。在一些实施方式中,预处理的原料是源自于木材或木质纤维素生物质的热机械浆料。在一些实施方式中,预处理的原料是源自于木材或木质纤维素生物质的化学机械浆料。

[0145] 本发明的变型提供了一种水基水力压裂液制剂或添加剂,其包含(i)根据所述方法生产的纳米纤维素材料或(ii)根据所述方法生产的源于生物质的流变改性剂。

[0146] 本发明的变型提供了一种油基水力压裂液制剂或添加剂,其包含(i)根据所述方法生产的纳米纤维素材料或(ii)根据所述方法生产的源于生物质的流变改性剂。

[0147] 本发明的变型提供了一种水基钻井液制剂或添加剂,其包含(i)根据所述方法生产的纳米纤维素材料或(ii)根据所述方法生产的源于生物质的流变改性剂。

[0148] 本发明的变型提供了一种油基钻井液制剂或添加剂,其包含(i)根据所述方法生产的纳米纤维素材料或(ii)根据所述方法生产的源于生物质的流变改性剂。

[0149] 一些变型提供了一种聚合物-纳米纤维素复合材料,其包含(i)根据所述方法生产的纳米纤维素材料或(ii)根据所述方法生产的源于生物质的流变改性剂。示例性聚合物包括但不限于聚丙烯交酯、聚(乙烯醇)、聚乙烯、聚丙烯等。

[0150] 在一些实施方式中,该方法生成了尺寸在1微米和100微米之间、例如15微米和50微米之间的高粘度化合物。这些不具有任何化学品(除外生物质和水)的新化合物可以用作流变改性剂,并且由于基于纤维素,是可完全生物降解的。

[0151] 所述方法提供了多个优点。所述设计使该方法从用生物质启动直到产生高粘度化合物都完全整合在一条线中。或者可以将所述方法分为多个模块,这些模块可以位于不同的地理位置。

[0152] 生物质原料可以选自硬木、软木、森林残留物、农业废弃物(例如甘蔗渣)、工业废弃物、消费废物或其组合。在任何这些方法中,原料都可包含蔗糖。在原料中存在蔗糖的一些实施方式中,大部分蔗糖作为可发酵糖的一部分被回收。

[0153] 本发明的一些实施方式使得能够加工“农业废弃物”,出于目前的目的,“农业废弃物”意指包括与粮食作物、一年生禾草、能源作物或其他每年可再生原料相关的木质纤维素生物质。示例性的农业废弃物包括但不限于玉米秸秆、玉米纤维、小麦秸秆、甘蔗渣、稻草、燕麦秸秆、大麦秸秆、芒草、能源甘蔗、或其组合。在某些实施方式中,农业废弃物是甘蔗渣、能源甘蔗渣、甘蔗秸秆或能源甘蔗秸秆。

[0154] 在一些实施方式中,方法还包括在步骤(b)之前对原料进行湿法或干法清洁。在一些实施方式中,方法还包括在步骤(b)之前减小原料的尺寸。方法可包括在煮解器的上游进行尺寸减小、热水浸泡、脱水、汽蒸或其他操作。

[0155] 步骤(b)可以在约140°C至约210°C、例如约175°C至约195°C的煮解温度进行。步骤(b)可以进行约5分钟至约45分钟、例如约15分钟至约30分钟的煮解时间。步骤(b)可以按约2至约6、例如约3、3.5、4、4.5或5的液/固重量比进行。

[0156] 在一些实施方式中,反应溶液包含以饱和、过热或过饱和形式的蒸汽。在一些实施方式中,反应溶液包含热水。

[0157] 可以调节加压容器中的压力以将含水料液保持为液体、蒸气或其组合。示例性压力为约1atm(大气压)至约30atm,例如约3atm、5atm、10atm或15atm。

[0158] 煮解器(加压提取容器)的固相停留时间可以从约2分钟至约4小时,例如约5分钟至约1小时变化。在某些实施方式中,煮解器的停留时间控制在约5至15分钟,例如5分钟、6分钟、7分钟、8分钟、9分钟、10分钟、11分钟、12分钟、13分钟、14分钟或15分钟。煮解器的液相停留时间可以从约2分钟至约4小时,例如约5分钟至约1小时变化。煮解器的气相停留时间可以从约1分钟至约2小时,例如约3分钟至约30分钟变化。固相停留时间、液相停留时间和气相停留时间可以全部大约相同,或者可以根据反应器工程化原理(例如,再循环和内部再循环策略)对它们进行独立控制。

[0159] 在一些实施方式中,方法还包括在步骤(b)之后,进行煮解物流的热喷放减压。或者,可以采用在步骤(b)之后,进行煮解物流的冷喷放减压。

[0160] 为了降低压力,可以在煮解器和精制单元之间放置喷放罐。在一些实施方式中,将蒸气从喷放罐中分离出来,并从至少一些蒸气中回收热。可选地,至少一些蒸气被压缩并返回到煮解器,和/或至少一些蒸气从过程中清除。注意,“喷放罐”应广义地理解为不仅包括罐,而且包括能够允许工艺物流中的压力降低的任何其他装置或设备。因此,喷放罐(或喷放机构)可以是罐、容器、管道段、阀门、分离装置或其他单元。

[0161] 各机械精制机可以选自由热喷放精制机、热料精制机、盘精制机、锥形精制机、圆

筒形精制机、在线纤维分离机、均质机及其组合组成的组。机械处理(精制)可以采用一种或多种已知的技术,例如但不限于研磨、磨碎、打浆、超声处理或任何其他减小纤维素粒度的方法。这样的精制机在行业中是公知的,包括但不限于Valley打浆机、单盘精制机、双盘精制机、锥形精制机——包括大角度和小角度二者、圆筒形精制机、均质机、微流化机以及其他类似的研磨或磨碎装置。参见,例如,Smook, Handbook for Pulp & Paper Technologists, Tappi出版社, 1992。

[0162] 精制可以在宽范围的固体浓度(稠度)下进行,包括约2%至约50%的稠度,例如约3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、15%、20%、30%、35%、或40%的稠度。

[0163] 各机械精制机可以被构造成传递约20千瓦/吨至约200千瓦/吨(即,千瓦精制功率/吨纤维,基于转化为精制物流的固相)。在某些实施方式中,机械精制机被构造成传递约75千瓦精制功率/吨纤维至约150千瓦精制功率/吨纤维。例如,可以通过更改板类型、间隙、速度等来调节带有板的机械精制机以实现这些功率输入。

[0164] 在工艺期间可以通过多个手段中的任何一种来监测机械处理的程度。某些光学仪器可以提供与纤维长度分布和%细度相关的连续数据,这两者中的任一者均可用于界定机械处理步骤的终点。机械处理期间的时间、温度和压力可以变化。例如,在一些实施方式中,可以利用在环境温度和压力下超声处理约5分钟至2小时的时间。

[0165] 在一些实施方式中,一部分富含纤维素的固体被转化而原纤维化的和/或胶凝的,而其余的富含纤维素的固体未被原纤维化和/或胶凝。在各种实施方式中,约10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、95%、99%、或基本上所有的富含纤维素的固体被原纤维化和/或胶凝。

[0166] 第一高强度精制单元可以利用例如盘或锥形板。在一些实施方式中,第一高强度精制单元将能量以约20千瓦/吨至约200千瓦/吨(以干透计)、例如约75千瓦/吨至约150千瓦/吨(以干透计)的量传递给富含纤维素的固体。

[0167] 在一些实施方式中,步骤(d)中的洗涤可以在约18°C至约95°C、例如约70°C至约80°C的温度下进行。步骤(d)中的洗涤可以利用加压螺旋压机。

[0168] 在一些实施方式中,第二高强度精制单元利用盘或锥形板。第一高强度精制单元和第二高强度精制单元优选具有带有不同的凹槽和挡板尺寸的不同图案。在一些实施方式中,第二高强度精制单元将能量以约20千瓦/吨至约200千瓦/吨(以干透计)、例如约75千瓦/吨至约150千瓦/吨(以干透计)的量传递给洗涤的精制纤维素固体。

[0169] 在一些实施方式中,高剪切均质机(或其他能够施加剪切的单元操作)传递的剪切力等于在约1,000psig至约50,000psig、例如约10,000psig至约25,000psig的压力下产生的剪切力。

[0170] 洗涤的精制纤维素固体可以在步骤(e)之前储存一段时间,步骤(e)可以在与步骤(a)–(d)不同的位置处进行。在一些实施方式中,没有在不同于步骤(a)–(e)的位置处进行步骤(f)。

[0171] 在一些实施方式中,源于生物质的流变改性剂可以特征在于粒度(例如,纤维或原纤维长度或有效长度)为约1微米至约100微米,例如约1微米至约50微米。在某些实施方式中,大部分(例如约50%、60%、70%、80%、90%或95%)粒子在10–15微米的尺寸范围内。源于生物质的流变改性剂可以包含小于5微米、例如4微米、3微米、2微米、1微米或更小的粒子

(即,纳米粒子)。粒子的宽度可以小于1微米。可以存在大于100微米、例如150微米、200微米、250微米、300微米、400微米、500微米或更大的粒子。

[0172] 在一些实施方式中,源于生物质的流变改性剂可以特征在于粒度(例如,长度或有效长度)小于约10微米,例如约9微米、8微米、7微米、6微米、5微米、4微米、3微米、2微米、1微米或更小。在某些实施方式中,纳米纤维素粒子的长度约为900nm、800nm、700nm、600nm、500nm、400nm、300nm、200nm、100nm或更小。在这些或其他实施方式中(包括长度超过1微米),纳米纤维素粒径可以为约3nm至约1000nm,例如为约5nm至约500nm,或约10nm至约200nm,或约5nm、10nm、15nm、20nm、25nm、30nm、40nm、50nm、60nm、70nm、80nm、90nm、100nm、150nm、200nm、250nm、300nm、350nm、400nm、或450nm。在这些实施方式的一些中,纳米粒子(或其一部分)可以被表征为纳米晶体。

[0173] 流变改性剂化合物主要是基于纤维素的聚合物,在结构中具有一些包含初始生物质木质素中的一些的微晶形状样纳米纤维素。在一些实施方式中,化合物性质主要是亲水性的,使水基钻井液和水基压裂液的稳定性强。在具有木质素含量和合适的高强度精制的一些实施方式中,化合物是疏水性的、适度疏水性的、或亲水性和疏水性的组合。

[0174] 本公开提供了水基水力压裂液制剂或添加剂,其包含根据本文所述的方法生产的源于生物质的流变改性剂。

[0175] 本公开提供了油基水力压裂液制剂或添加剂,其包含根据本文所述的方法生产的源于生物质的流变改性剂。

[0176] 本公开提供了水基钻井液制剂或添加剂,其包含根据本文所述的方法生产的源于生物质的流变改性剂。

[0177] 本公开提供了油基钻井液制剂或添加剂,其包含根据本文所述的方法生产的源于生物质的流变改性剂。

[0178] 所述方法还可以包括通过汽提去除一种或多种发酵抑制剂(例如乙酸或糠醛)。该汽提可以在发酵之前通过处理水解的纤维素物流来进行。可替代地,或另外地,可以在煮解后对物流进行汽提,例如在喷放管线中。

[0179] 在一些实施方式中,所述方法还包括将从初始煮解得来的液相中所含的可发酵糖发酵成稀发酵产物的步骤。所述方法还可以包括浓缩和纯化发酵产物。发酵产物可以选自例如乙醇、正丁醇、1,4-丁二醇、琥珀酸、乳酸或其组合。而且,可以在发酵之前或发酵下游除去含有木质素的固体物流。

[0180] 步骤可以包括调理水解产物以除去挥发性酸和其他发酵抑制剂中的一些或大部分。蒸发可以包括在除去挥发性酸之前闪蒸或汽提以除去二氧化硫,如果有的话。蒸发步骤优选在低于4.8的乙酸解离pH下进行,最优选pH选自约1至约2.5。在一些实施方式中,可以采用附加的蒸发步骤。相对于第一蒸发步骤,这些附加蒸发步骤可以在不同的条件(例如,温度、压力和pH)下进行。

[0181] 在一些实施方式中,蒸发的有机酸的一些或全部可以作为蒸气或冷凝物再循环到第一步骤(煮解步骤),以帮助从生物质中去除半纤维素或矿物质。这种有机酸、例如乙酸的再循环可以连同可取决于再循环的量而变化的工艺条件一起被进行优化,以改善蒸煮有效性。

[0182] 步骤可包括回收可发酵糖,可以将其存储、运输或加工。步骤可包括将可发酵糖发

醇成联产物(主要产物是流变改性剂)。

[0183] 步骤可包括制备固体残余物(含有木质素)用于燃烧。该步骤可包括将干燥的提取过的生物质精制、研磨、流化、压实和/或造粒。固体残余物可以细粉末、松散纤维、颗粒、团块、挤出物或任何其他合适形式的形式被送入锅炉。使用已知的设备,可以将固体残余物通过加压室挤出,以形成大小一致的颗粒或团块。

[0184] 发酵后,可以回收残余的固体(例如蒸馏残渣),或以固体或浆料形式燃烧,或再循环以合并成生物质颗粒。使用发酵残余固体可能需要进一步去除矿物质。一般而言,在浓缩蒸馏残渣之后,任何剩余固体都可用于燃烧。

[0185] 可替代地,或另外地,所述方法可以包括作为以固体、液体、或浆料形式的发酵联产物回收残余固体。发酵联产物可以用作肥料或肥料成分,因为它通常将富含钾、氮和/或磷。

[0186] 所述方法可以是连续的、半连续的或批式的。当连续或半连续时,汽提塔可以逆流、并流或其组合地操作。

[0187] 所述方法还可以包括在精制步骤之前和/或作为精制的一部分对富含纤维素的固体进行漂白。可替代地,或另外地,所述方法还可包括漂白精制的材料、胶凝的材料或均质化的材料。可以采用任何已知的漂白技术或序列,包括酶促漂白。

[0188] 如本文提供的流变改性剂可以掺入钻井液、钻井液添加剂、压裂液和压裂液添加剂中。流变改性剂可以多种浓度存在,例如为约0.001wt%至约10wt%或更高,例如约0.01wt%、0.05wt%、0.1wt%、0.5wt%、1wt%、或2wt%。

[0189] 在一些变型中,本发明涉及可以用于不同应用中的一组纤维素化合物。应用中的一种是将它们用作钻井液的产品增强剂。流变改性剂可以在钻井液中起到一种或多种功能。例如,流变改性剂通常可以作为增加粘度的胶凝剂、或增粘剂。流变改性剂可以作为减摩剂。而且,流变改性剂可以是钻井聚合物,替代其他聚合物或加入其中。

[0190] 钻井液是在天然气和石油工业以及其他使用大型钻井设备的行业中用于钻井的流体。钻井液用于润滑、提供静水压力、保持钻头冷却、并保持钻孔尽可能没有钻屑。本文提供的流变改性剂适合作为这些钻井液的添加剂。

[0191] 在一些实施方式中,酶可以与所述组合物一起用作“破坏剂”,以在一段时间之后或在某些条件下(例如温度或pH)分解流变改性剂。

[0192] 在一些实施方式中,掺入木质素磺酸盐以在钻井应用中提高润滑性。另外,木质素磺酸盐降低矿物浆料粘度的能力在石油钻井泥浆中可以是有益的。

[0193] 在一些实施方式中,将天然木质素或非磺化木质素或非磺化木质素衍生物掺入所述组合物中。

[0194] 一些实施方式提供了包含流变改性剂的钻井液添加剂。

[0195] 一些实施方式提供了包含流变改性剂的钻井液添加剂,其中所述添加剂还包含木质素磺酸盐。

[0196] 一些实施方式提供了包含流变改性剂的钻井液添加剂,其中所述添加剂还包含非磺化的木质素。

[0197] 一些实施方式提供了包含流变改性剂的钻井液添加剂,其中所述添加剂还包含交联剂。

[0198] 一些实施方式提供了包含交联的流变改性剂和木质素磺酸盐的钻井液添加剂。

[0199] 一些实施方式提供了包含所公开的钻井液添加剂的钻井液。所述钻井液可以是水基钻井液、油基钻井液、或混合型水基/油基钻井液。

[0200] 在各种实施方式中,钻井液还包含下列中的一种或多种:源于生物质的加重材料、源于生物质的过滤控制剂、源于生物质的流变控制剂、源于生物质的pH控制剂、源于生物质的堵漏材料、源于生物质的表面活性改性剂、源于生物质的润滑剂、和源于生物质的絮凝剂、和/或源于生物质的稳定剂。

[0201] 在一些变型中,本发明提供了一种钻井液添加剂的使用方法,所述方法包括将所公开的钻井液添加剂合并到基础液以生成钻井液。在一些变型中,本发明提供了一种方法,所述方法包括将所公开的钻井液添加剂直接或间接地引入地质建造中。

[0202] 在一些变型中,钻井方法包括将钻井液添加剂直接或间接引入地质建造中,其中钻井液添加剂包括在用于有效条件下脱胶凝的酶。在相关的变型中,钻井方法包括将钻井液添加剂直接或间接引入地质建造中,然后引入用于在有效条件下脱胶凝的酶。

[0203] 一些变型提供了一种用于生产钻井液添加剂的方法,所述方法包括在有效的预处理条件和精制条件下精制生物质以产生如所公开的钻井液添加剂。在一些实施方式中,有效的预处理条件包括生成木质素磺酸。可选地,至少一部分木质素磺酸没有被去除并仍然存在于钻井液添加剂中。在某些实施方式中,钻井液添加剂包含从所述方法得到的液态浆料。例如,所述浆料可含有源自于生物质的流变改性剂以及水和预处理化学品(例如酸、溶剂等)。

[0204] 这些组合物的另一个应用是将它们用作水力压裂液的产品增强剂。这种目的方面的改善特别是由于它们在降低摩擦力、在降低的压力下以较高速率泵送支撑剂的改善、以及在高温下可预测的粘度方面的影响。此外,这些产品是完全可生物降解的;它们是由生物质产生的,与其他产品如半乳甘露聚糖衍生物一样不易生物淤积。

[0205] 流变改性剂可以交联以在压裂液中稳固地胶凝。在一些实施方式中,流变改性剂的交联产生具有更多水合的更强凝胶。

[0206] 源于生物质的灰分(来自生物质结构)或沙子(来自洗涤)可用作支撑剂,以代替开采的二氧化硅。

[0207] 在其他变型中,本发明提供了压裂液添加剂。

[0208] 一些实施方式提供了包含流变改性剂的压裂液添加剂。

[0209] 一些实施方式提供了包含流变改性剂的压裂液添加剂,其中所述添加剂还包含木质素磺酸盐。

[0210] 一些实施方式提供了包含流变改性剂的压裂液添加剂,其中所述添加剂还包含非磺化的木质素。

[0211] 一些实施方式提供了包含流变改性剂的压裂液添加剂,其中所述添加剂还包含交联剂。

[0212] 一些实施方式提供了包含交联流变改性剂和木质素磺酸盐的压裂液添加剂。

[0213] 一些实施方式提供了包含所公开的压裂液添加剂的压裂液。压裂液可以是水基压裂液、油基压裂液或混合型水基/油基压裂液。

[0214] 除了公开的压裂液添加剂之外,所述压裂液还可包含下列中的一种或多种:源于

生物质的酸(例如乙酸、甲酸、乙酰丙酸和/或木质素磺酸)、源于生物质的腐蚀抑制剂(例如木质素或木质素衍生物)、源于生物质的减摩剂(例如木质素磺酸盐或木质素磺酸盐衍生物)、源于生物质的粘土控制剂、源于生物质的交联剂、源于生物质的阻垢剂、源于生物质的破坏剂、源于生物质的铁控制剂、源于生物质的杀生物剂(例如、生物质水解产物)、和/或源于生物精制的再循环或回收水源。通常,压裂液携带、包含、或旨在与支撑剂结合,支撑剂可以是源于生物质的支撑剂(例如生物质结构中所含的灰分和/或伴随生物质一起收集的沙子、灰分或污物)。

[0215] 本发明的一些变型提供了一种压裂液添加剂的使用方法,所述方法包括将公开的压裂液添加剂结合到基础液中以生成压裂液。一些方法包括将压裂液添加剂直接或间接引入地质建造中。

[0216] 在一些变型中,用于生产压裂液添加剂的方法包括在有效的预处理条件和精制条件下精制生物质以生成所公开的压裂液添加剂。在一些实施方式中,预处理条件包括生成木质素磺酸,木质素磺酸可选地不被完全去除并存在于压裂液添加剂中。在一些实施方式中,压裂液添加剂包含由所述方法得到的液体浆料。例如,所述浆料可含有源自于生物质的流变改性剂以及水和预处理化学品(例如酸、溶剂等)。

[0217] 一些实施方式的流变改性剂的特征在于平均纤维素聚合度为约100至约2000,例如约400至约1200或约500至约800。在某些实施方式中,流变改性剂不含酶。

[0218] 本公开绝不限于流变改性剂。通过如所公开的多个精制步骤(在生物质预处理之后)产生的材料可以用于多种应用中。例如,所述流变改性剂可以掺入选自下列所组成的组的产品中:结构物体、泡沫、气凝胶、聚合物复合材料、碳复合材料、薄膜、涂层、涂层前体、电流或电压载体、过滤器、膜、催化剂、催化剂底物、涂层添加剂、涂料添加剂、粘合剂添加剂、水泥添加剂、纸涂层、增稠剂、流变改性剂、钻井液添加剂、及其组合或衍生物。

[0219] 一些实施例提供了用于传感器、催化剂、抗微生物材料、载流能力和储能能力的应用的产品。纤维素晶体具有协助合成金属和半导体链的能力。

[0220] 一些实施方式提供了含有精制纤维素和含碳材料的复合材料,所述含碳材料例如(但不限于)木质素、石墨、石墨烯或碳气凝胶。

[0221] 纤维素晶体可以与表面活性剂的稳定化性质结合在一起,并被用来制造各种半导体材料的架构。

[0222] 精制的纤维素中-OH侧基的反应性表面有助于接枝化学物质,以实现不同的表面性质。表面官能化允许定制粒子表面化学,以促进自组装、在各种各样的基质聚合物中的受控分散、以及对粒子-粒子和粒子-基质的结合强度的控制。复合材料可以是透明的,抗张强度大于铸铁,并且热膨胀系数非常低。潜在的应用包括但不限于:阻隔膜、抗微生物膜、透明膜、柔性显示器、聚合物的增强填料、生物学植入物、药物、药品递送、纤维和纺织品、电子部件的模板、分离膜、电池、超级电容器、电活性聚合物、以及许多其他应用。

[0223] 适合于本发明的其他应用包括:增强聚合物;粘合剂;高强度纺成纤维和纺织品;先进复合材料;用于阻隔和其他性质的薄膜;用于涂层、涂料、涂漆、粘合剂的添加剂;可切换光学装置;药物和药品递送系统;骨置换和牙齿修复;改良纸;包装和建筑产品;用于食品和化妆品的添加剂;催化剂;和水凝胶。

[0224] 航空和运输复合材料可受益于这些流变改性剂。汽车应用包括具有聚丙烯、聚酰

胺(例如尼龙)或聚酯(例如PBT)的纤维素复合材料。

[0225] 本文提供的流变改性剂可以适合作为可再生和可生物降解的复合材料的强度增强型添加剂。纤维素的原纤维结构可在两个有机相之间起粘结剂作用,从而在包装、建筑材料、器具和可再生纤维应用中的改善断裂韧性并防止裂纹形成。

[0226] 本文提供的流变改性剂可以在柔性显示器、柔性电路、可印刷电子设备和柔性太阳能电池板的应用中作为透明且尺寸稳定的强度提高型添加剂和基板。例如,将纤维素掺入通过真空过滤、在压力下干燥和压延而形成的基板片中。在片状结构中,纤维素充当填料聚集体之间的胶。所形成的压延片是光滑且柔性的。

[0227] 本文提供的流变改性剂可适用于复合材料和水泥添加剂,允许减少裂纹并增加韧性和强度。泡沫的多孔纤维素-混凝土混合材料允许轻质结构并增加裂纹减少和强度。

[0228] 用纤维素提高强度在高强度、高松厚度、高填料含量并且具有提高的防潮和阻氧性质的纸和纸板应用中既增加了粘结面积又增加了粘结强度。浆料和造纸工业特别地可得益于本文提供的流变改性剂。

[0229] 多孔纤维素可用于多孔生物塑料、绝缘体和塑料以及生物活性膜和过滤器。高度多孔的纤维素材料通常在过滤介质的制造以及对于生物医学应用、例如在透析膜中是高度令人感兴趣的。

[0230] 本文提供的流变改性剂可适合作为添加剂,以改善涂料、保护性涂料和清漆对紫外线辐射造成的磨损的耐久性。

[0231] 本文提供的流变改性剂适合作为食品和化妆品中的增稠剂。流变改性剂可用作触变性、可生物降解性、尺寸稳定性的增稠剂(对温度和盐加成稳定)。本文提供的流变改性剂材料可适合作为乳液和粒子稳定型泡沫的Pickering稳定剂。

[0232] 这些流变改性剂的大表面积与它们的生物降解性相结合使其成为用于高度多孔、机械稳定的气凝胶的有吸引力的材料。

[0233] 在一些实施方式中,所述方法包括形成包含纳米木质纤维素材料或其衍生物的结构物体。

[0234] 在一些实施方式中,所述方法包括形成包含纳米木质纤维素材料或其衍生物的泡沫或气凝胶。

[0235] 在一些实施方式中,所述方法包括将纳米木质纤维素材料或其衍生物与一种或多种其他材料组合以形成复合材料。例如,其他材料可以包括选自聚烯烃、聚酯、聚氨酯、聚酰胺或其组合的聚合物。可替代地,或另外地,其他材料可以包括各种形式的碳。

[0236] 在一些实施方式中,所述方法包括形成包含纳米木质纤维素材料或其衍生物膜。在某些实施方式中,膜是光学透明的和柔性的。

[0237] 在一些实施方式中,所述方法包括形成包含纳米木质纤维素材料或其衍生物的涂层或涂层前体。在一些实施方式中,含纳米木质纤维素的产品是纸涂层。

[0238] 在一些实施方式中,含纳米木质纤维素的产品被构造为催化剂、催化剂底物或助催化剂。在一些实施方式中,含纳米木质纤维素的产品被电化学构造用于载送或储存电流或电压。

[0239] 在一些实施方式中,含纳米木质纤维素的产品被掺入过滤器、膜、或其他分离装置中。

[0240] 在一些实施方式中,含纳米木质纤维素的产品作为添加剂被掺入涂层、涂料或粘合剂中。在一些实施方式中,含纳米木质纤维素的产品作为水泥添加剂掺入。

[0241] 在一些实施方式中,含纳米木质纤维素的产品作为增稠剂或流变改性剂掺入。例如,含纳米木质纤维素的产品可以是钻井液例如(但不限于)采油液和/或采气液、或压裂液中的添加剂。

[0242] 含纳米木质纤维素的产品可以包括任何公开的纳米木质纤维素组合物。许多含纳米木质纤维素的产品都是可能的。例如,含纳米木质纤维素的产品可以选自由下列所组成的组:结构物体、泡沫、气凝胶、聚合物复合材料、碳复合材料、薄膜、涂层、涂层前体、电流或电压载体、过滤器、膜、催化剂、催化剂底物、涂层添加剂、涂料添加剂、粘合剂添加剂、水泥添加剂、纸涂层、增稠剂、流变改性剂、钻井液添加剂、及其组合或衍生物。

[0243] 例如,某些含纳米木质纤维素的产品提供了高透明度、良好的机械强度、和/或增强的气体(例如O₂或CO₂)阻隔性能。例如,含有本文提供的疏水性纳米纤维素材料的某些含纳米木质纤维素的产品可用作抗湿和抗冰涂层。

[0244] 一些实施方式提供了适用于传感器、催化剂、抗微生物材料、载流和储能能力的含纳米木质纤维素的产品。

[0245] 一些实施方式提供了含有纳米木质纤维素和含碳材料的复合材料,所述含碳材料例如(但不限于)木质素、炭黑、石墨、石墨烯或碳气凝胶。

[0246] 纳米木质纤维素中-OH侧基的反应性表面有助于接枝化学物质,以实现不同的表面性质。表面官能化允许定制粒子表面化学,以促进自组装、在各种各样的基质聚合物内的受控分散、以及对粒子-粒子和粒子-基质结合强度的控制。复合材料可以是透明的,抗张强度大于铸铁,并且热膨胀系数非常低。潜在的应用包括但不限于:阻隔膜、抗微生物膜、透明膜、柔性显示器、聚合物的增强填料、生物医学植入物、药物、药品递送、纤维和纺织品、电子部件的模板、分离膜、电池、超级电容器、电活性聚合物、以及许多其他应用。

[0247] 适合于本发明的其他纳米木质纤维素应用包括:增强聚合物;高强度纺成纤维和纺织品;先进复合材料;用于阻隔和其他性质的膜;用于涂层、涂料、涂漆和粘合剂的添加剂;可切换光学装置;药物和药品递送系统;骨置换和牙齿修复;改良纸;包装和建筑产品;食品和化妆品的添加剂;催化剂;和水凝胶。

[0248] 航空和汽车应用包括具有聚丙烯、聚酰胺(例如尼龙)或聚酯(例如PBT)的纳米木质纤维素复合材料。

[0249] 本文提供的纳米木质纤维素材料适合作为可再生和可生物降解的复合材料的强度提高型添加剂。纤维素的纳米原纤维结构可在两个有机相之间起粘结剂作用,从而在包装、建筑材料、器具和可再生纤维的应用中改善断裂韧性并防止裂纹形成。

[0250] 本文提供的纳米木质纤维素材料在柔性显示器、柔性电路、可印刷电子设备和柔性太阳能电池板的应用中适合作为透明且尺寸稳定的强度提高型添加剂和基板。例如,将纳米木质纤维素掺入通过真空过滤、在压力下干燥和压延而形成的基板片中。在片状结构中,纳米纤维素充当填料聚集体之间的胶。所形成的压延片是光滑且柔性的。

[0251] 本文提供的纳米木质纤维素材料适合于复合材料 and 水泥添加剂,允许减少裂纹并增加韧性和强度。泡沫的多孔纳米木质纤维素-混凝土混合材料允许轻质结构并增加裂缝减少和强度。

[0252] 用纳米木质纤维素提高强度在高强度、高松厚度、高填料含量并且具有提高的防潮和阻氧性质的纸和纸板的应用中既增加了粘结面积又增加了粘结强度。浆料和造纸工业特别地可得益于本文提供的纳米木质纤维素材料。

[0253] 纳米原纤维化纤维素纳米纸具有比常规纸更高的密度和更高的拉伸机械性能。它也可以是光学透明和柔性的,具有低热膨胀和优异的氧气阻隔特性。纳米纸的功能性可以通过加入其他实体例如碳纳米管、纳米粘土或导电聚合物涂层来进一步拓宽。

[0254] Rojo等人,Comprehensive elucidation of the effect of residual lignin on the physical, barrier, mechanical and surface properties of nanocellulose films”, Green Chem., 2015, 17, 1853-1866, 在此通过引用并入本文。

[0255] 多孔纳米木质纤维素可用于多孔生物塑料、绝缘体和塑料以及生物活性膜和过滤器。高度多孔的材料通常在过滤介质的制造以及对于生物医学应用、例如在透析膜中是高度令人感兴趣的。

[0256] 本文提供的纳米木质纤维素材料在食品包装和印刷纸的应用中适合作为具有氧气阻隔性和木纤维亲和性的涂层材料。

[0257] 本文提供的纳米木质纤维素材料适合作为添加剂,以改善涂料、保护性涂料和清漆对紫外线辐射造成的磨损的耐久性。

[0258] 本文提供的纳米木质纤维素材料适合作为食品和化妆品中的增稠剂。纳米木质纤维素可用作触变性、可生物降解性、尺寸稳定性的增稠剂(对温度和盐加成稳定)。本文提供的纳米木质纤维素材料适合作为乳液和粒子稳定型泡沫的Pickering稳定剂。

[0259] 这些纳米木质纤维素材料的大表面积与它们的生物降解性相结合使其成为用于高度多孔、机械稳定的气凝胶的有吸引力的材料。

[0260] 本发明还提供了被构造用于执行所公开的方法的系统以及由此产生的组合物。通过所公开的方法生成的任何物流都可以被部分或全部回收、纯化或进一步处理、和/或市场出售或销售。

[0261] 在本详细描述中,已经参考了本发明的多个实施方式以及与如何理解和实践本发明有关的非限制性实施例。可以利用未提供本文阐述的所有特征和优点的其他实施方式,而不脱离本发明的精神和范围。本发明包括本文所述的方法和系统的常规实验和优化方案。这样的修改和变化被认为在权利要求限定的本发明的范围内。

[0262] 本说明书中引用的所有出版物、专利和专利申请均在此通过引用以其整体并入本文,如同每个出版物、专利或专利申请在本文中被具体和个别地提出那样。

[0263] 在上述方法和步骤指示以一定顺序发生的某些事件的情况下,本领域普通技术人员将认识到,可以修改某些步骤的顺序,并且这样的修改合乎本发明的变型。另外,某些步骤可以在可能的情况下在并行过程中同时进行,以及依次进行。

[0264] 因此,在存在有在本公开的精神内或与从属权利要求中所见的本发明等效的本发明的变型得程度上,旨在使本专利将也将涵盖这些变型。本发明仅由所要求保护的内容限制。

[0265] 实施例

[0266] 实施例1:由软木生产的纳米木质纤维素

[0267] 将软木(松木)木片在中试蒸汽枪式煮解器中于185℃的温度加工20分钟,得到的

浆料产率为约80%。使浆料通过中试工厂盘式精制机,以将煮过的木片脱纤维至约100的游离度。浆料的游离度给出了稀浆料悬液沥干速率的度量(参见TAPPI T221“浆料沥干时间(Drainage Time of Pulp)”)。然后将浆料通过实验室规模的均质机三次,以达到80-85%细料的目标,从而产生未洗涤的纳米木质纤维素。细料(精制材料)的百分比可以通过更多次通过均质机而增加。将未洗涤的纳米木质纤维素用水在60°C以约2千克水/千克浆料、1千克水/千克浆料、和1千克水/千克浆料洗涤3次,每次30分钟,产生洗涤的纳米木质纤维素。

[0268] 图2显示了在本实施例中生产的洗涤的纳米木质纤维素的40×放大光学显微照片。

[0269] 本实施例中的纳米木质纤维素是沉淀的木质素粒子(直径为约50纳米至300纳米)、木质纤维素纳米原纤维(长度为约500纳米,宽度为约10纳米至500纳米,以及长度为数十微米)和木质纤维素细料(长度<76微米且宽度<5微米)的组合。

[0270] 分析洗涤的固体的组成。总碳水化合物为固体的约66.8wt%。葡聚糖为54wt%,木聚糖为9.2wt%,半乳聚糖为1.3wt%,阿拉伯聚糖为0.6wt%,和甘露聚糖为1.7wt%。固体中的乙酰基基团浓度为1.9wt%。总木质素为35.8wt%,其中33.3wt%(以固体计)是Klason木质素,2.5wt%(以固体计)是酸溶性木质素。

[0271] 液相分析显示0.98wt%葡萄糖、7.44wt%木糖、0.42wt%半乳糖、0.35wt%阿拉伯糖、和0.79wt%甘露糖,所有糖均为对于原始总固体的百分比(对于木材的百分比)。甲酸为0.07wt%,乙酸为0.28wt%,HMF为0.02wt%,糠醛为0.02wt%,以及溶解木质素为1.82wt%,全部再次是对于原始总固体的百分比。

[0272] 实施例2:由硬木生产的纳米木质纤维素

[0273] 将硬木木片在中试蒸汽枪式煮解器中于185°C的温度加工15分钟,得到的浆料产率为约80%。使浆料通过中试工厂盘式精制机,以将煮过的木片脱纤维至约100的游离度。然后将浆料通过实验室规模的均质机三次,以达到80-85%细料的目标,从而产生未洗涤的纳米木质纤维素。细料(精制材料)的百分比可以通过更多次通过均质机而增加。将未洗涤的纳米木质纤维素用水在60°C以约2千克水/千克浆料、1千克水/千克浆料、和1千克水/千克浆料洗涤3次,每次30分钟,产生洗涤的纳米木质纤维素。

[0274] 图3显示了在本实施例中生产的洗涤的纳米木质纤维素的40×放大光学显微照片。

[0275] 本实施例中产生的浆料也通过均质机7次,产生92%的细料。这与漂白的软木牛皮纸浆比较,软木牛皮纸浆经Masuko精制、14次通过,按面积计为93%细料。图4是该纳米木质纤维素与现有技术的牛皮纸浆相比的过滤速率的图线。过滤是在0.8wt%总固体下的Buchner过滤,起始体积为450mL(基于纳米纤维素垫中17%的总固体,总可用滤液假定为430mL)。滤纸是Whatman 4(孔隙尺寸20-25μm)。

[0276] 图4显示了该纳米木质纤维素相对于漂白的牛皮纸原纤维的更高的过滤速率。特别地,纳米木质纤维素在少于100分钟内基本100%过滤完成。由于木质素含量高,纳米木质纤维素原纤维的保水值和沥干率远高于纯纤维素原纤维。认为这是在造纸机上使用纳米木质纤维素的关键性能属性。

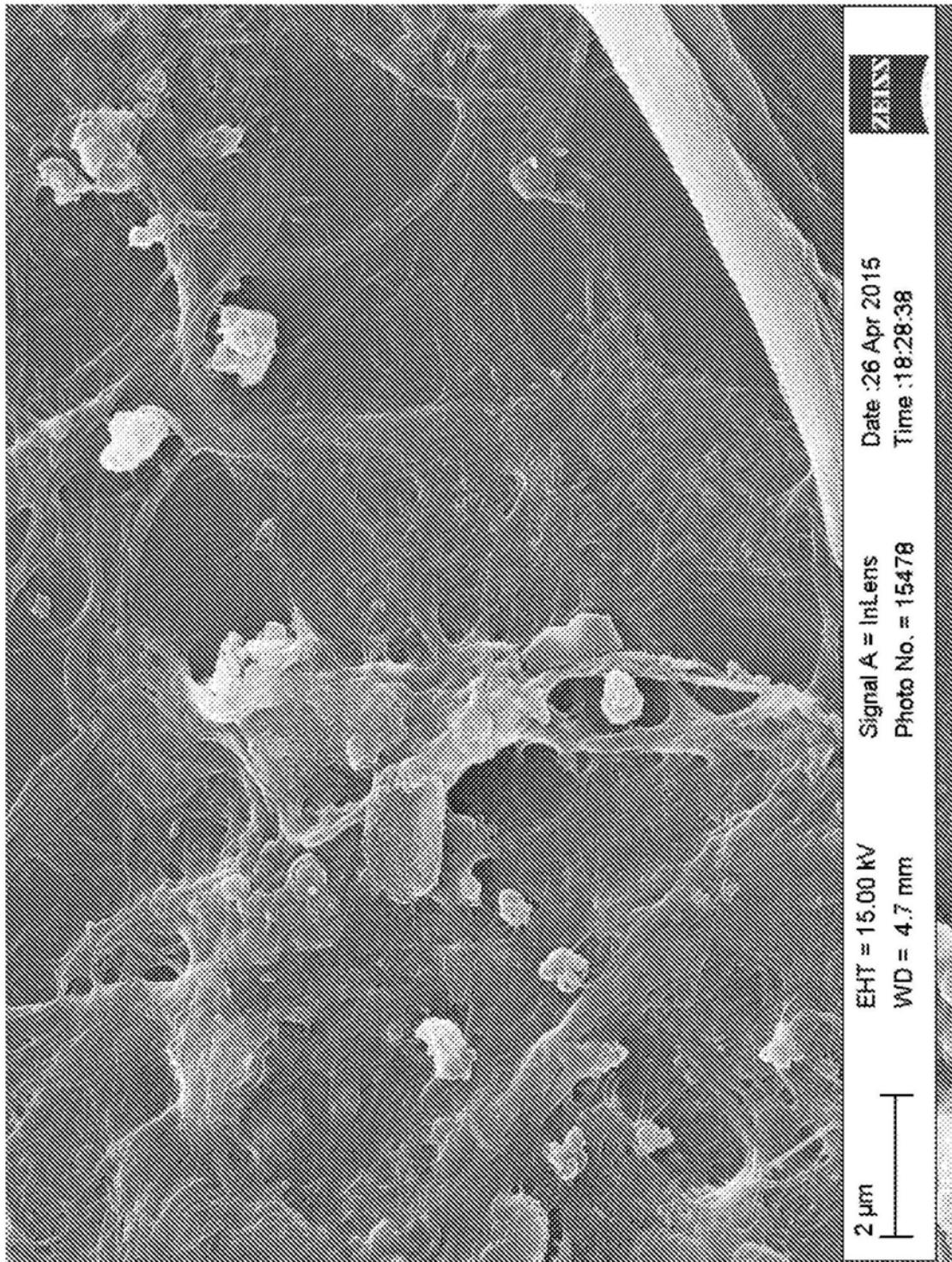


图1A

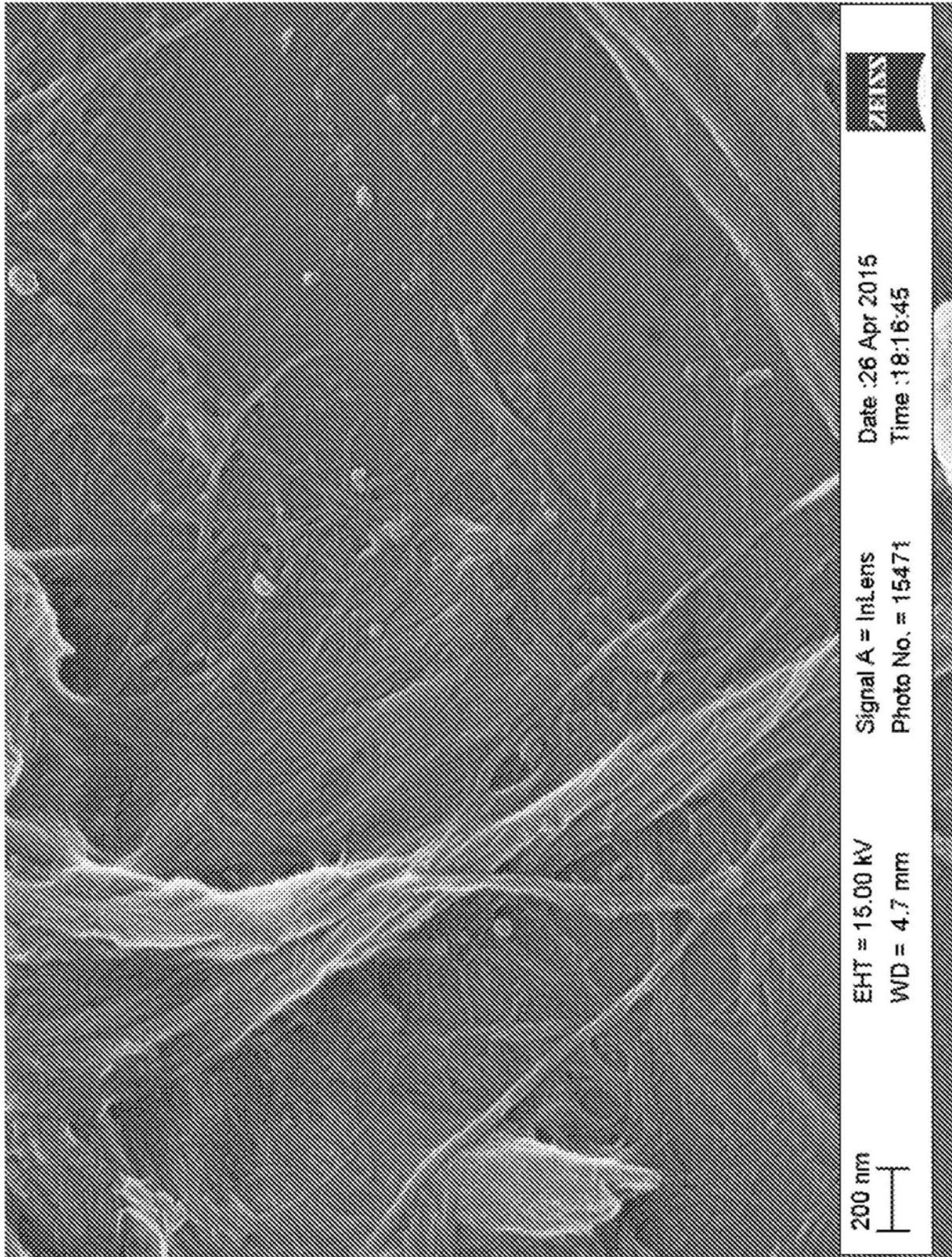


图1B

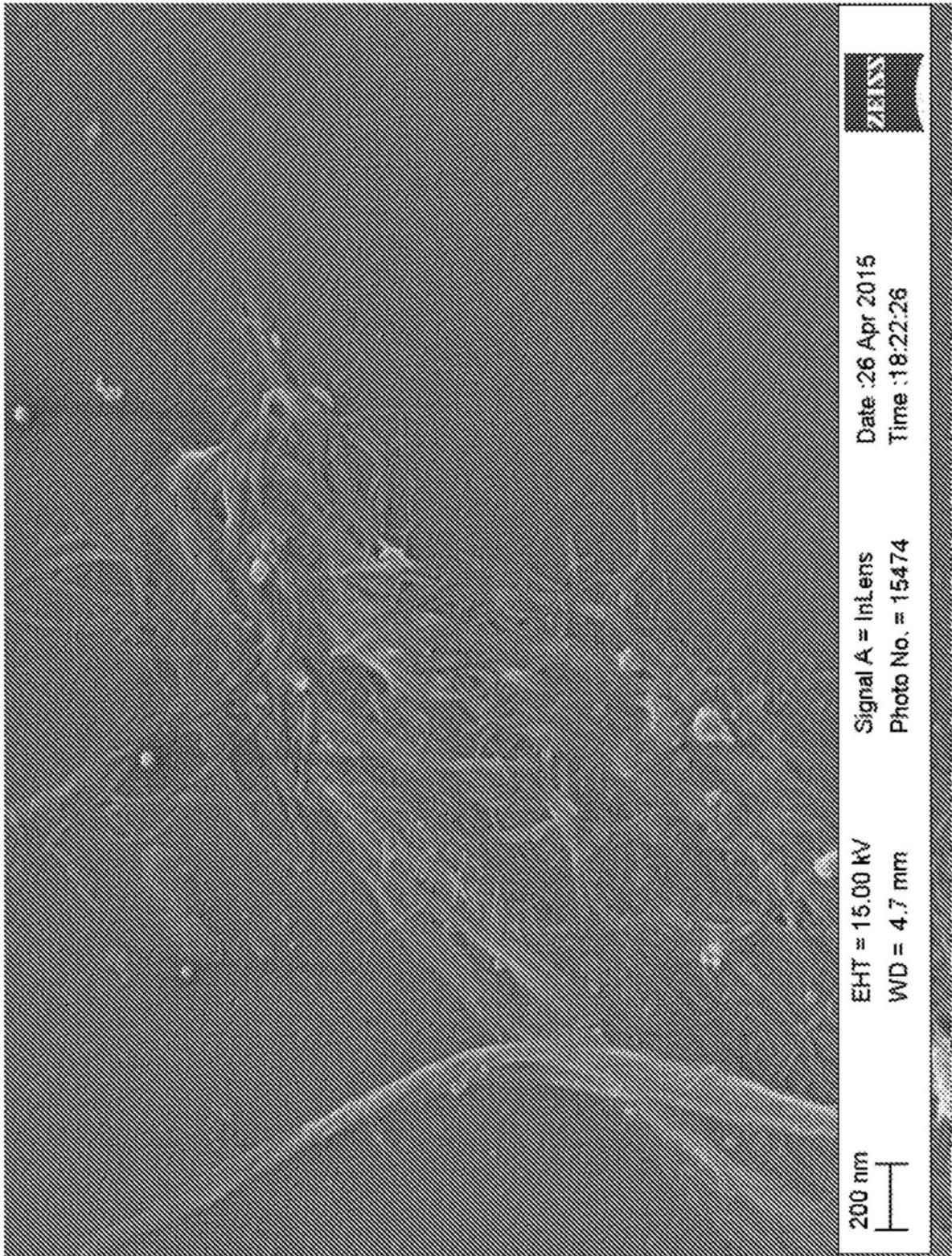


图1C

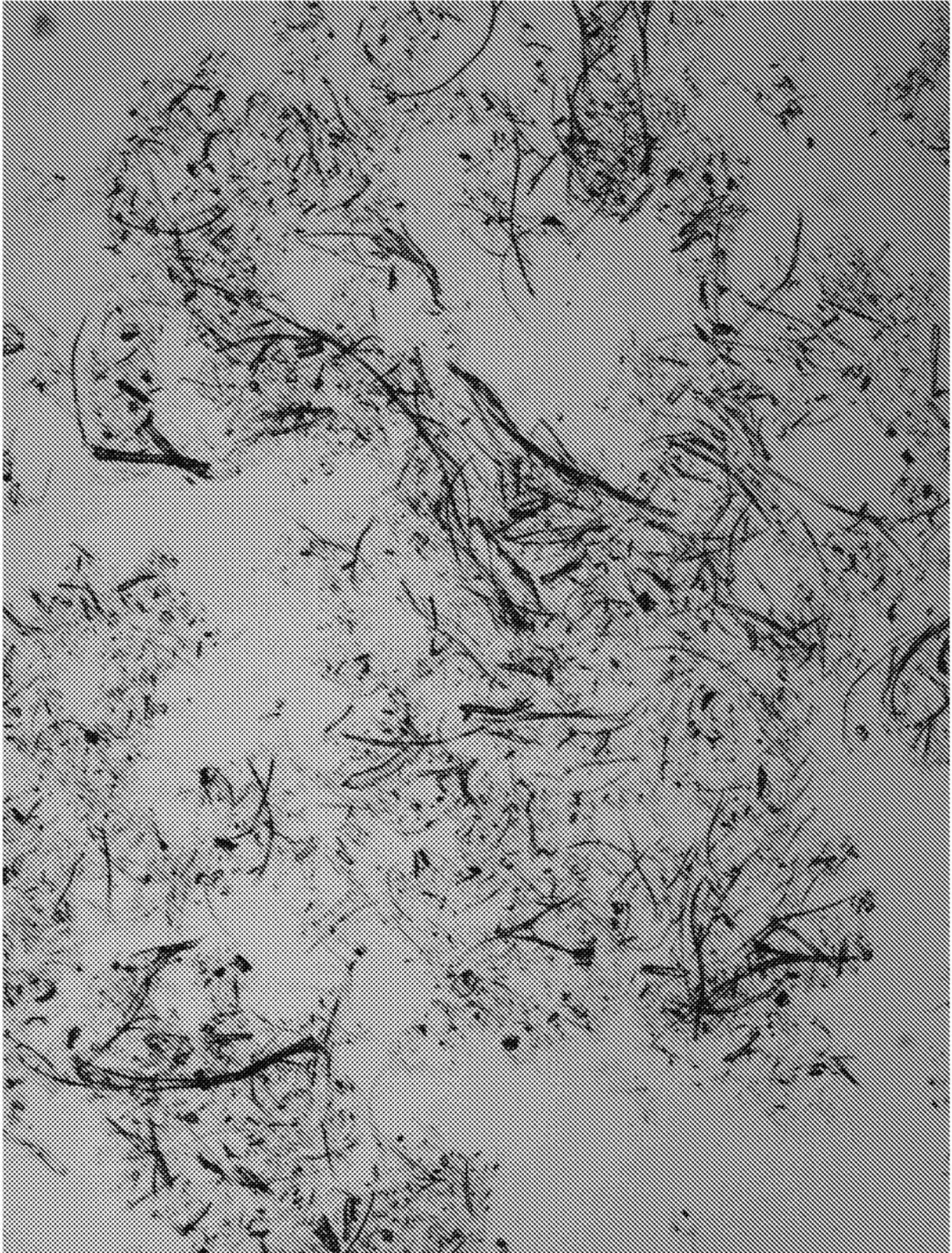


图2

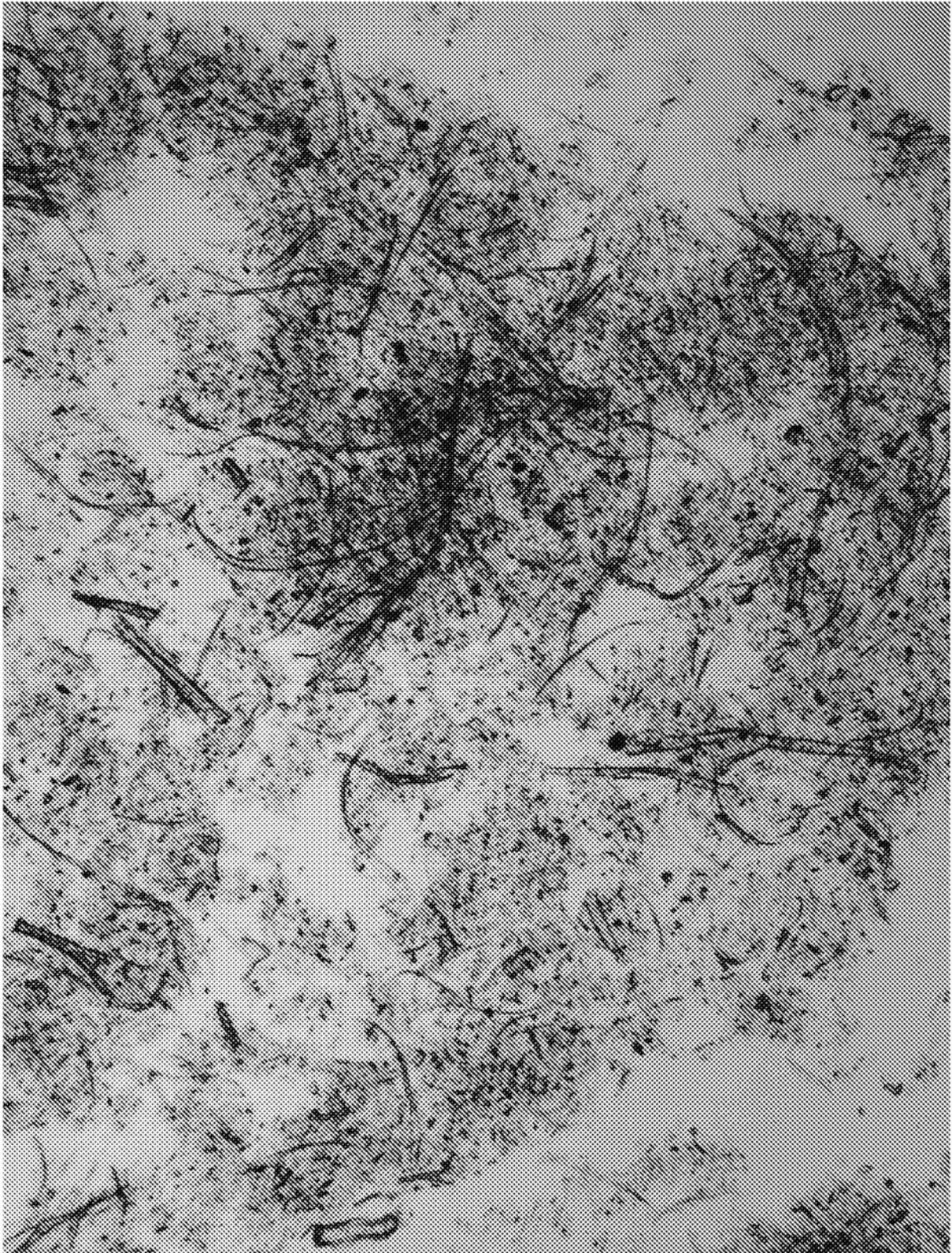


图3

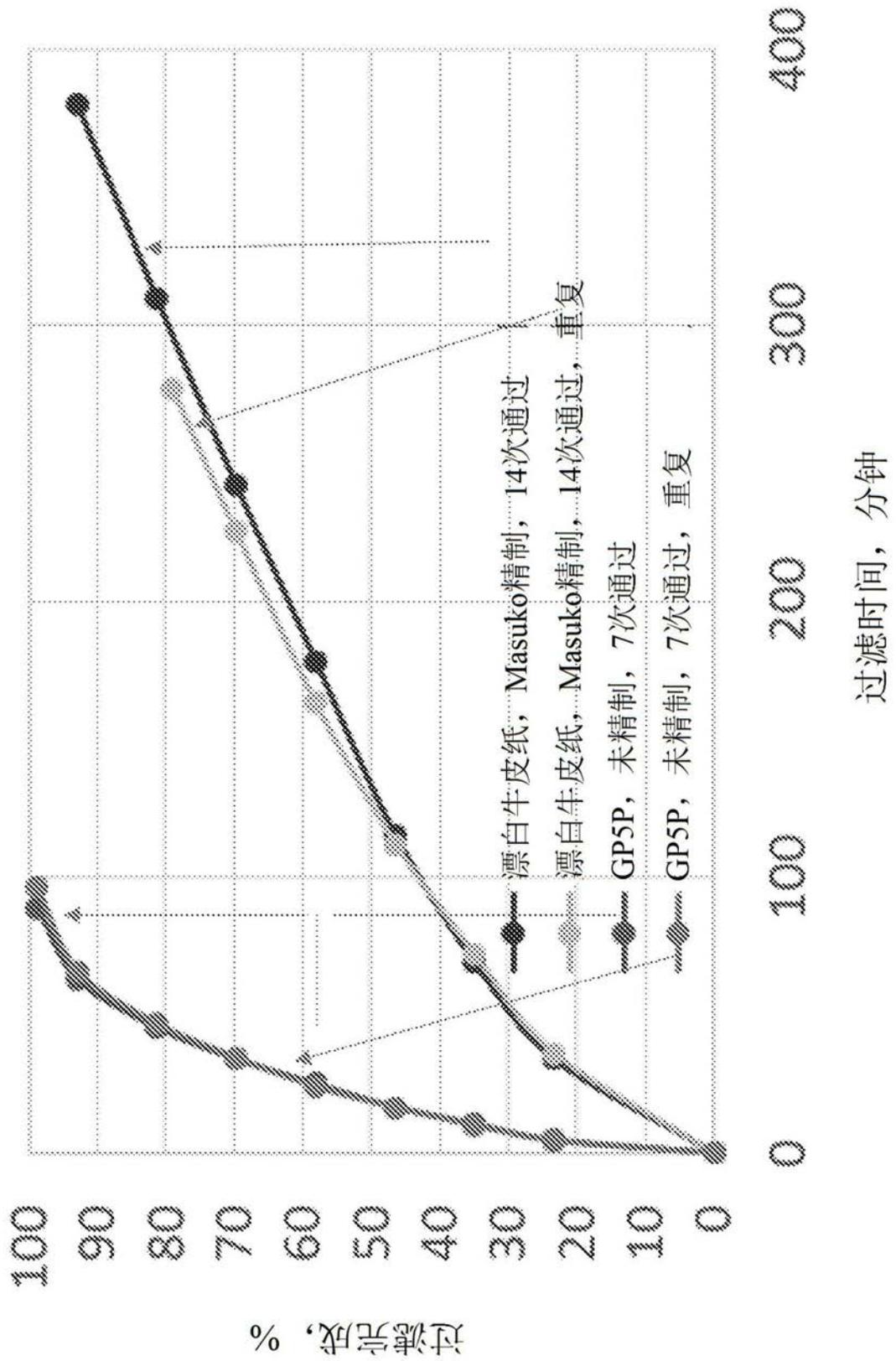


图4